

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

COMPORTAMENTO FÍSICO DE COMPOSITOS POLIPROPILENO/ATAPULGITA.
UM ESTUDO COMPARATIVO.

MARCELO SILVEIRA RABELLO

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

NOVEMBRO - 1989

*115
28.42. (di)
Rilke*

MARCELO SILVEIRA RABELLO

COMPORTAMENTO FÍSICO DE COMPOSTOS POLIPROPILENO/ATAPULGITA.
UM ESTUDO COMPARATIVO.

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA
QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, EM CUMPRIMENTO AS
EXIGÊNCIAS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA DOS MATERIAIS NÃO METÁLICOS

PROFESSOR ORIENTADOR: LAURA HECKER DE CARVALHO

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

NOVEMBRO - 1989



R114c Rabello, Marcelo Silveira.
Comportamento físico de compósitos
polipropileno/atapulgita : um estudo comparativo / Marcelo
Silveira Rabello. - Campina Grande, 1989.
106 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -
Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e
Tecnologia, 1989.
"Orientação : Profa. Laura Hecker de Carvalho".
Referências.

1. Compósitos Polipropileno. 2. Atapulgita (Argila
Fibrosa). 3. Compósitos - Comportamento Físico. 4.
Dissertação - Engenharia Química. I. Carvalho, Laura Hecker
de. II. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande
(PB). III. Título

CDU 678.742.3(043)

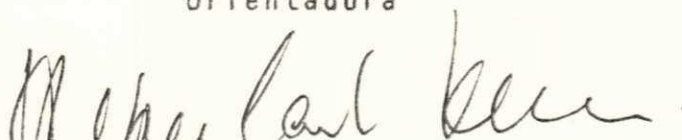
COMPORTAMENTO FÍSICO DE COMPOSITOS POLIPROPILENO/ATAPULGITA.
UM ESTUDO COMPARATIVO.

MARCELO SILVEIRA RABELLO

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 03.11.89


LAURA HECKER DE CARVALHO

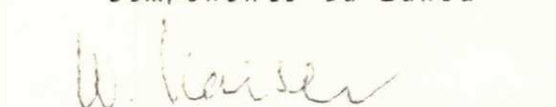
Orientadora


HEBER CARLOS FERREIRA

Co-Orientador


HENRIQUE NORTHFLEET NETO

Componente da Banca


WOLFGANG JOACHIM KARL KAISER

Componente da Banca

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

NOVEMBRO - 1989

DEDICATORIA

A meus pais e irmãos

A Célia

AGRADECIMENTOS

- À orientadora, Prof^a Laura Hecker de Carvalho, pela atenção dispensada durante toda a execução do trabalho, apoio, confiança e críticas construtivas, fatores que contribuíram decisivamente para a realização desta dissertação.
- Ao co-orientador, Prof. Héber Carlos Ferreira, pelas valiosas sugestões, acompanhamento das atividades desenvolvidas ao longo do trabalho experimental e revisão do texto.
- À Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química na pessoa dos professores Kepler Borges França e Odelsia L. Sanchez de Alsina, pelas condições oferecidas para a realização desta dissertação.
- À Polipropileno S/A, pela concessão do material plástico utilizado.
- À UBM - União Brasileira de Mineração S/A, pela concessão da atapulgita.
- Ao Pro-Curt na pessoa do Prof. Alberto Ribeiro Silva, por facilitar acesso à máquina de tração.
- Ao Departamento de Minas e Geologia (UFPB) na pessoa da Prof^a Maridete S. Cavalcante por ceder microscópio ótico para as análises efetuadas.
- Ao Prof. Fernando C. Rabello, pelo auxílio na realização do trabalho fotográfico.
- À Eng^a Maria Cláudia Silva, pelos ensaios realizados de área específica e análise química.

- Ao IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas na pessoa do Eng. Sinitiro Saka, pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica e difração de raios-X;

- Aos alunos, professores e funcionários do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de convivência e colaboração.

RESUMO

Realizou-se um estudo do efeito da incorporação de uma argila fibrosa, a atapulgita, nas propriedades do polipropileno isotático. As propriedades avaliadas foram: resistência tênsil, dureza, temperatura de amolecimento Vicat e um parâmetro proposto neste trabalho, o grau de cristalinidade aparente da matriz no compósito, gc^* .

Os resultados experimentais mostraram que a atapulgita, por sua constituição fibrosa e boa compatibilidade com o polipropileno, apresentou nível de reforçamento relativamente bom, com pequenos aumentos na resistência com até cerca de 15% de carga incorporada e um pequeno decréscimo nesta propriedade com até 45% de carga. Comparações com compósitos análogos de polipropileno com fibra de vidro e de polipropileno com mica indicaram boas perspectivas de utilização industrial.

Os estudos mostraram que a adição das cargas ao polipropileno aumentou a dureza e a temperatura de amolecimento (conferem maior estabilidade térmica e dimensional), enquanto que o grau de cristalinidade da matriz parece ser dependente da compatibilidade entre as fases, podendo a carga atuar como um nucleante heterogêneo (caso da atapulgita e da fibra de vidro) ou como um inibidor de cristalização (caso da mica).

Algumas alterações no sistema empregado foram realizadas visando-se ter um maior campo de estudo. Estudou-se o efeito da taxa de deformação do ensaio de tração, tratamento de ativação da atapulgita com ácido clorídrico, adição de álcool polivinílico

ao polipropileno, influência da temperatura de composição e moldagem, efeito da velocidade de resfriamento após a moldagem e realização de tratamentos térmicos de recozimento nos materiais moldados.

Os resultados obtidos indicaram uma forte dependência da taxa de deformação na resistência tênsil, tanto dos compósitos como do polímero puro, e que a eficiência da atapulgita como reforço ao polipropileno é maior em taxas menores. O tratamento com ácido clorídrico conferiu uma maior porosidade à carga, aumentando a resistência do compósito devido ao fenômeno do "agarramento mecânico" e maior adsorção. Quando presente, o álcool polivinílico interage bem com a atapulgita, mas fragiliza o polipropileno pois deve formar uma nova fase, não miscível com a matriz. As condições de moldagem afetaram também as propriedades, conseguindo-se melhores resultados para os compósitos moldados a 220 °C e resfriamento normal ao ar. Finalmente, observou-se que o recozimento pode alterar alguns aspectos morfológicos nos compósitos e no polipropileno puro, refletindo-se então nas propriedades destes materiais e que as condições ideais deste tratamento podem ser diferentes no polipropileno e no compósito com 29% de atapulgita.

ABSTRACT

This work deals with the effect of attapulgite (a fibrous clay) addition on some properties of isotactic polypropylene. The properties investigated were: tensile strength, hardness, Vicat softening temperature, and the apparente composite matrix crystallinity g_c^* , a parameter proposed here.

The experimental results proved attapulgite to be a good filler which was attributed to its fibrous nature and compatibility to the polymer. The composites showed small increases on tensile strength with up to 15% added filler, followed by a small decrease with further addition to up to 45% filler content. Comparison with similar polypropylene composites having glass fiber or mica as fillers indicated that attapulgite has good potential for industrial applications as a filler.

The studies confirmed that addition of fillers to polymers increase its hardness and softening temperature (they promote better thermal and dimensional stability), while the matrix degree of crystallinity seems to depend on the compatibility between the phases and that fillers may act as a heterogeneous nucleant or as an crystallization inhibitor.

Studies were also performed on modified polypropylene/attapulgite systems. The influence of the following experiments were investigated: (a) strain rate; (b) attapulgite activation by hydrochloric acid treatment; (c) poly(vinyl alcohol) addition to

the matrix; (d) processing temperature; (e) cooling rate; (f) annealing of molded samples.

The experimental results showed a strong dependence of strain rate on the ultimate tensile strengths. The effectiveness of attapulgite as a reinforcing filler being greater at low strain rates.

Hydrochloric acid activation of attapulgite increased its porosity, thereby increasing composite strength (due to "mechanical catch" and greater adsorption).

Poly(vinyl alcohol) has good compatibility with attapulgite but it is not miscible with the matrix. Therefore its addition weakens the matrix.

Processing conditions affected the composite properties and best results were achieved in composites molded at 220 °C and allowed to air-cool.

Finally, it was concluded that annealing may change some morphological features of the composites and of pure polymer, altering their properties. Optimum conditions may be different on composites with 29% attapulgite content and in pure polypropylene polymer.

SIMBOLOGIA

SÍMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDADE
gc	grau de cristalinidade da matriz	%
d	massa específica	g/cm ³
d _{cr}	massa específica do polímero totalmente cristalino	g/cm ³
d _{am}	massa específica do polímero amorfo	g/cm ³
T _v	temperatura de amolecimento Vicat	°C
P _s	massa da amostra seca	g
P _c	massa do picnômetro	g
P _{as}	massa do picnômetro com água e amostra	g
D _a	massa específica da água	g/cm ³
a	massa do material ao ar	g
w	massa do afundador imerso	g
b	massa do afundador com material imersos	g
V _f	fração volumétrica de carga	-
d _f , d _m	massas específicas da carga e matriz	g/cm ³
d _m ^{**}	massa específica aparente da matriz no compósito	g/cm ³
gc ^{**}	grau de cristalinidade aparente da matriz no compósito	g/cm ³
W _f , W _m	fração mássica de carga e matriz	-

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	01
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	04
2.1. Introdução	04
2.2. Polímeros	04
2.2.1. Definição e Classificações	04
2.2.2. Estrutura Supermolecular	05
2.2.2.1. Princípios e Teorias	05
2.2.2.2. A Formação Esferulítica	07
2.2.2.3. Determinação do Grau de Cristalinidade	09
2.2.3. Propriedades	10
2.3. Compósitos	12
2.3.1. Conceituação e Tipos	12
2.3.2. Função dos Componentes	12
2.3.3. Propriedades	13
2.3.3.1. Propriedades dos Componentes e Composição	14
2.3.3.2. Interface/Mesofase	15
2.3.3.3. Razão de Aspecto e Porosidade da Carga	17
2.3.3.4. Homogeneização	18
3. REVISÃO DA LITERATURA	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. Introdução	29
4.2. Materiais	33

4.2.1. Matriz	33
4.2.2. Cargas	33
4.3. Métodos	33
4.3.1. Caracterização da Atapulgita	33
4.3.2. Modificação na Atapulgita	34
4.3.3. Preparação dos Compósitos	34
4.3.4. Moldagem	35
4.3.5. Tratamento Térmico	35
4.3.6. Ensaios	36
4.3.6.1. Ensaio de Tração	36
4.3.6.2. Ensaio de Dureza	37
4.3.6.3. Temperatura de Amolecimento Vicat	37
4.3.6.4. Massa Específica	37
4.3.6.5. Grau de Cristalinidade	38
4.3.6.6. Microscopia	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1. Introdução	41
5.2. Caracterização Mineralógica da Atapulgita	41
5.3. Compósitos de Polipropileno com Diversas Cargas ..	41
5.3.1. Resistência à Tração	41
5.3.2. Grau de Cristalinidade da Matriz	47
5.3.3. Dureza	52
5.3.4. Temperatura de Amolecimento	54
5.4. Compósitos Polipropileno/Atapulgita em Várias Concentrações	57
5.4.1. Influência da Taxa de Deformação	57
5.4.2. Influência da Temperatura de Composição Moldagem	61

5.4.3. Influência de Tratamento com HCl e Adição de PVA1	64
5.5. Compósitos de Polipropileno com 29% de Atapulgita ..	73
5.5.1. Influência da Taxa de Resfriamento	73
5.5.2. Influência do Tratamento Térmico de Recozimento	76
5.5.3. Relação entre g_c e g_c^* com Propriedades ..	83
6. CONCLUSÕES	88
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	91
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
APÊNDICES	
APÊNDICE I - INFORMAÇÕES SOBRE A ATAPULGITA	101
APÊNDICE II - TABELAS DOS RESULTADOS	102

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos ocupam atualmente uma posição de destaque na vida moderna, encontrando importantes aplicações na substituição de materiais tradicionais como os metais, o vidro, a madeira e o couro. Grandes desenvolvimentos em ciência e tecnologia dos polímeros emergiram de várias partes do mundo, especialmente após o início da segunda grande guerra mundial (Rodrigues, 1984).

Entende-se por compósito, ou material conjugado, um material constituído por duas ou mais fases, cada uma permanecendo com suas características individuais. A utilização de materiais conjugados não é recente, mas o estudo científico envolvendo estes materiais praticamente só começou na década de 50 e hoje se constitui em um dos mais promissores campos de pesquisa em materiais poliméricos, pois permite a produção de materiais com as propriedades desejadas.

A adição de cargas a polímeros altera profundamente suas propriedades, notadamente o comportamento mecânico. Além de aumentar a viscosidade do material fundido, dificultando sua processabilidade, as cargas geralmente diminuem a resistência ao impacto e muitas vezes contribuem para uma maior propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga (Richardson, 1977). Por outro lado, melhoram a estabilidade dimensional, conferem estabilidade térmica e, no caso de cargas ativas, possibilitam maior resistência à tração. Além disso, podem conferir proprieda-

des específicas como retardamento de chama, coloração, tixotropia e nucleação cristalina (Gachter & Muller, 1985).

Na ciência e tecnologia dos compósitos um aspecto fundamental é a adesão entre os componentes (Manson, 1985), de modo que quando existe boa adesão possibilita-se a transferência de tensões do polímero para o reforço, aumentando a resistência mecânica do material. Várias formas de melhorar esta afinidade entre as fases tem sido tentadas (Acosta et al., 1986a-d; Carvalho & Bretas, 1988; Chiang & Yang, 1988; Boluk & Schreiber, 1986) com destaque para a utilização de agentes de acoplamento do tipo silano, que se unem quimicamente tanto com a carga quanto com o polímero, possibilitando, desta forma, a adesão.

Cargas inorgânicas não modificadas superficialmente geralmente tem dificuldades de serem molhadas pelo polímero, impossibilitando a formação de uma interface forte, daí muitas vezes serem vistas apenas como cargas inertes, reduzindo drasticamente a resistência mecânica do polímero quando incorporadas em altos teores.

O objetivo do presente trabalho é a verificação das potencialidades da atapulgita, um argilomineral de hábito cristalino fibroso, como elemento de reforço ao polipropileno já que não há registro de sua utilização como carga em polímeros. Será feita uma análise comparativa de algumas propriedades de compósitos polipropileno/atapulgita com propriedades de outros compósitos de polipropileno comumente utilizados e um estudo da influência de alguns aspectos relevantes tais como a taxa de deformação no ensaio de tração, realização de tratamento da

atapulgita com ácido clorídrico e realização de tratamento térmico de recozimento nos materiais moldados.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. INTRODUÇÃO

O objetivo desta secção é fornecer um embasamento teórico, incluindo alguns conceitos básicos que, mesmo em se tratando de uma dissertação de mestrado, serão úteis para uma boa compreensão do trabalho. Enfocaremos inicialmente aspectos de ciência dos polímeros, principalmente no que se refere a estrutura e propriedades destes materiais. Em seguida trataremos dos compósitos poliméricos ressaltando as funções dos componentes e mecanismos de reforço através da interface.

2.2. POLÍMEROS

2.2.1. DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÕES

Polímeros são materiais orgânicos, naturais ou sintéticos, constituídos por unidades que se repetem muitas vezes ao longo da cadeia, unidos por ligações químicas covalentes. São obtidos por reações de polimerização a partir de substâncias com funcionalidade maior ou igual a dois, denominados monômeros.

Segundo o tipo de polimerização, os polímeros classificam-se como de adição ou de condensação, conforme ocorra uma simples adição dos monômeros, sem subprodutos, ou reações com liberação de pequenas moléculas. De acordo com as características de fusibilidade os polímeros podem ser termoplásticos ou termofixos. Os termoplásticos tem cadeias lineares ou ramificadas,

podendo ser fundidos e solidificados sucessivas vezes. Os termofixos, ao contrário, uma vez moldados não mais fundem ou dissolvem pois desenvolvem estrutura tridimensional com ligações cruzadas entre as cadeias. Caso as cadeias tenham alto peso molecular, elevada flexibilidade e com ligações cruzadas espaçadas, o polímero é dito elastômero, devido às propriedades elásticas desenvolvidas (Mano, 1985). Conforme as aplicações tecnológicas são classificados como plástico, fibra ou borracha.

2.2.2. ESTRUTURA SUPERMOLECULAR

2.2.2.1. PRINCÍPIOS E TEORIAS

As propriedades de uma substância polimérica dependem não apenas de sua composição química e maneira dos átomos se unirem na molécula, mas também de sua estrutura supermolecular, ou seja, a maneira das cadeias se arranjam em elementos espaciais, as dimensões e formas destes elementos e os arranjos relativos uns aos outros (Tager, 1978).

Ao contrário das cerâmicas e dos metais que apresentam altos graus de cristalinidade com processos de fabricação usuais, os polímeros, devido às enormes dimensões de suas moléculas, cristalizam com muita dificuldade. Geralmente a viscosidade da massa fundida é muito alta, o que resulta em baixa mobilidade das cadeias. Dessa forma, os polímeros comerciais são classificados como amorfos ou semicristalinos, com grau de cristalinidade (fração volumétrica de cristais) máximo na ordem de 90% para polímeros altamente lineares como polietileno e politetrafluoretileno

(Mills, 1986). Técnicas de laboratório permitem aumentar este índice para até 97% (Baijal, 1982).

Existem basicamente duas teorias que tentam explicar a disposição das cadeias poliméricas em um cristal: a da micela franjada e a dos cristalitos de cadeia enrolada. A primeira sugere que as cadeias se alinham lado a lado em regiões cristalinas (micelas), sendo as franjas as regiões de transição entre os cristalitos, conforme a Fig. 1 (Manson & Sperling, 1976), de modo que cristalização total não seria jamais atingida, pois a medida que a cristalização progredisse as porções das moléculas nas regiões amorfas se tornariam sob tensão, impedindo subsequente ordenação (Billmeyer Jr, 1984; Rodrigues, 1984).

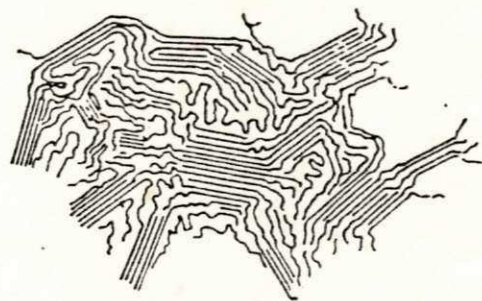


Fig. 1. Modelo da Micela Franjada

A obtenção de cristais únicos a partir de soluções diluídas sugeriu o modelo de cadeias enroladas, pois análise por difração de elétrons nestes cristais mostraram que o eixo principal das cadeias era perpendicular ao plano da lamela e, como esta tinha espessura muito menor do que o comprimento da cadeia

estendida, deduziu-se que elas estão de fato dobradas, como uma fita, e reentrando no cristal, conforme mostra a Fig. 2 (Manson & Sperling, 1976). Existem também os polímeros com cadeias estendidas em forma fibrilar. Acredita-se que esta seja estrutura existente nas chamadas fibras de alto desempenho (Iguchi, 1986).

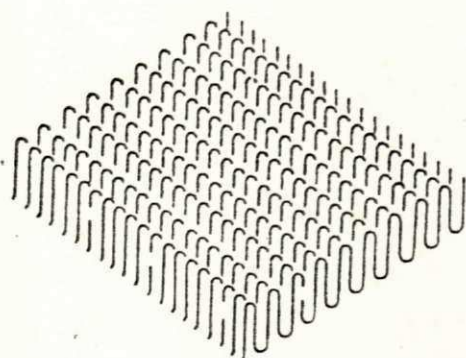


Fig. 2. Modelo da Cadeia Enrolada

O modelo de micela franjada é útil para explicar a formação de fibras e coexistência de regiões cristalinas e amorfas mas não explica formação de cristais complexos como os esferulitos. O modelo de cadeia enrolada explica a maior parte dos fenômenos de cristalização, exceto os materiais de cristalinidade muito baixa, como o policloreto de vinila, e os cristais de cadeia estendida (Billmeyer Jr, 1984).

2.2.2.2. A FORMAÇÃO ESFERULÍTICA

Os polímeros são caracterizados por polimorfismo, isto é, cristalizam-se em várias formas, de acordo com as condições de cristalização. Uma das morfologias mais importantes é a formação esferulítica. Esferulitos são formações esfericamente simétricas

de elementos lamelares ou fibrilares que crescem radialmente a partir de um centro comum com as cadeias macromoleculares dispostas perpendicularmente ao raio (Tager, 1978). São identificáveis por microscopia ótica de luz polarizada devido à presença de áreas birrefringentes circulares, resultantes da anisotropia da estrutura, com diferentes índices de refração nas direções radial e tangencial pois a orientação dos eixos cristalográficos mudam continuamente ao longo da orientação angular (Billmeyer Jr, 1984; Tager, 1978).

A Fig. 3 (Mills, 1986) mostra as etapas de formação dos esferulitos a partir da massa fundida. Há inicialmente a formação do núcleo, que pode ser homogênea (sem partículas estranhas) ou heterogênea (a partir de partículas como pigmentos, resíduo de catalisador e agente nucleante). Em seguida ocorre o crescimento do cristal nas três direções. Quando se tocam, os esferulitos podem assumir a forma de poliedro, provocada pelas distorções nos pontos de contato. A cristalização total é difícil de ser atingida pois o material amorfo entre as lamelas tem mobilidade muito baixa (Mills, 1986).

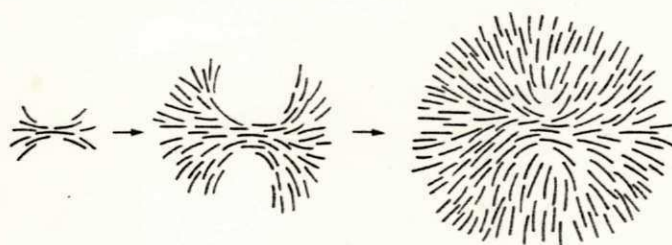


Fig. 3. Formação dos esferulitos

A taxa e a temperatura de cristalização podem ser consideravelmente aumentadas com uso de agentes de nucleação, ou nucleantes, que são componentes adicionados para aumentar o número de núcleos heterogêneos. O nucleante fornece parte da energia necessária para o início da formação do núcleo e passa a ser eficiente a partir de certa concentração, que depende da energia superficial fornecida e da energia necessária para nucleação. Nestes casos é comum também haver aumento no grau de cristalinidade (Hage Jr et al., 1988). O agente é específico para o polímero pois depende da afinidade superficial. Em termos práticos, aumento na temperatura de cristalização significa que produtos injetados podem ser retirados dos moldes mais quentes, diminuindo o ciclo de produção.

Existe uma temperatura ótima de cristalização onde, acima dela a nucleação é lenta pois o movimento térmico destrói os núcleos formados, e abaixo dela a taxa de crescimento é lenta pois a viscosidade é alta, diminuindo a mobilidade das moléculas. Neste último caso pode até não ocorrer cristalização, com o polímero se solidificando como um vidro (Baijal, 1982).

2.2.2.3. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE

Os métodos mais convenientes de medir o grau de cristalinidade são através de determinações de massa específica ou de entalpia de fusão. Todos os métodos existentes envolvem suposições simplificadoras, usualmente relacionadas com a influência de defeitos na determinação das frações amorfas (Billmeyer Jr, 1984).

Por DSC (calorimetria de varredura diferencial) determina-se a variação de calor específico com a temperatura e, integrando a área do pico endotérmico de fusão sob a linha base tem-se a entalpia de fusão ΔH_f (Mills, 1986) e

$$g_c = \Delta H_f / \Delta H_u \quad (1)$$

onde g_c é o grau de cristalinidade do polímero e ΔH_u é a entalpia de fusão para o mesmo polímero 100% cristalino.

Considerando um polímero como um material composto bifásico, com uma fase cristalina e uma amorfa, pela regra das misturas determina-se o grau de cristalinidade:

$$d = g_c \cdot d_{cr} + (1 - g_c) \cdot d_{am} \quad (2)$$

onde d é a massa específica do material analisado e d_{cr} e d_{am} são as massas específicas deste mesmo material 100% cristalino e totalmente amorfo, respectivamente. d_{cr} é estimado por determinações dos parâmetros da célula unitária por difração de raios-X e d_{am} por extrapolação do volume específico do material fundido (Baijal, 1982 ; Billmeyer Jr, 1984).

2.2.3. PROPRIEDADES

Os principais fatores que governam as propriedades dos polímeros são (Ogorkiewicz, 1974):

- forças de ligação intramoleculares;
- forças de ligação intermoleculares;
- peso molecular;
- grau de cristalinidade;

- presença de aditivos;
- temperatura.

A presença de grupos polares aumenta as forças de ligação intermoleculares, resultando em materiais de alta resistência mecânica, como as poliamidas, poliésteres e poliacetais. Nestes materiais o módulo de elasticidade também é elevado, resultando simultaneamente em alta dureza e resistência térmica (Flinn & Trojan, 1981).

Quando as forças intermoleculares são muito fortes, o peso molecular deixa de ser tão importante como é, por exemplo, para as poliolefinas, que requerem alto peso molecular para aumentar a superfície de contato e possibilitar o emaranhamento molecular que mantém a estrutura fortemente unida além de diminuir o número de extremidades de cadeias que fragilizam o polímero (Nunes et al., 1982).

A adição de componentes flexíveis como plastificantes e elastômeros aumenta a resistência ao impacto, enquanto a presença de componentes rígidos como cargas diminui esta propriedade porque provocam concentração de tensões (Mills, 1986).

Quanto maior o grau de cristalinidade, maiores serão a densidade, módulo de elasticidade e resistências mecânica, térmica e química. As regiões amorfas contribuem para elasticidade, maciez, flexibilidade e transparência (Tobolsky & Mark, 1971).

Devido a existência de uma temperatura de transição vítrea (T_g) que marca o fim do movimento segmental quando o polímero está sendo resfriado, as propriedades dos polímeros são bastante diferentes acima e abaixo desta temperatura. Abaixo dela

o material é frágil e quebradiço, enquanto acima de T_g pode ser dúctil (caso seja semicristalino) ou viscoelástico (caso seja amorfo) (Miller, 1981).

2.3. COMPÓSITOS

2.3.1. CONCEITUAÇÃO E TIPOS

De um modo geral define-se compósito como uma combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais, em uma estrutura bifásica: a fase contínua, ou matriz, e a fase dispersa, em forma de cilindros, esferas ou plaquetas embebida na matriz (Flinn & Trojan, 1981). Quando a matriz é um polímero, tem-se os compósitos poliméricos, de grande aceitação atual com centenas de produtos comerciais em aplicações que incluem aeronaves, barcos, automóveis, peças mecânicas, tubulações, etc.

Quando a carga adicionada possibilita um aumento na resistência do material em relação à matriz pura, isto é, exerce uma função de reforço, o material resultante é dito plástico reforçado e, caso possua extraordinária relação resistência/peso, resistência térmica e química, tem-se um compósito avançado.

2.3.2. FUNÇÃO DOS COMPONENTES

Os componentes exercem funções específicas, dependendo de suas próprias características. As fibras, embora possuam alta resistência, não podem ser empregadas isoladamente, pois precisam de um meio para segurá-las. Em vista disto, embebe-se as fibras

em uma matriz contínua suficientemente rígida para manter a forma, prevenir distorções e colapso das fibras e, também muito importante, transmitir tensões de fibra para fibra (Rosato, 1970). Desta forma a matriz representa a superfície final, determinando importantes propriedades como resistência a agentes químicos, comportamento térmico e elétrico e aparência superficial. Atribui-se também à matriz resistência ao impacto, resistência ao fissuramento sob tensões ambientais, facilidade de usinagem e estabilidade dimensional (Utracki, 1987).

As cargas, fibras ou partículas, por sua vez apresentam as mais variadas funções, dependendo da forma, razão de aspecto (relação entre a maior e menor dimensão; também chamado grau de anisotropia), propriedades intrínsecas e grau de afinidade com a matriz. Dentre os principais requisitos de uma carga citam-se: melhoria nas propriedades físicas desejadas, baixa absorção de umidade, boa molhabilidade, baixo custo e disponibilidade, ausência de odor, etc (Richardson, 1977). Em alguns casos as cargas oferecem propriedades específicas como retardamento de chama, coloração, propriedades tixotrópicas, etc.

2.3.3. PROPRIEDADES

As propriedades dos compósitos dependem basicamente dos seguintes fatores (Busigin et al., 1983; Richardson, 1977):

- propriedades dos componentes individuais e composição;
- grau de interação entre as fases - características da interface/mesofase;
- razão de aspecto e porosidade da carga;

- grau de homogeneização e mistura entre os componentes.

Geralmente a adição de algum componente melhora algumas propriedades em detrimento de outras. Cargas não reforçantes aumentam o módulo de elasticidade, temperatura de amolecimento, viscosidade, dureza e temperatura de transição vítrea, enquanto diminuem resistência mecânica, resistência à abrasão e coeficiente de expansão térmica (Miller, 1981). Por outro lado, as cargas reforçantes, geralmente fibrosas, apresentam, além das melhorias citadas referentes às inertes, maior resistência tênsil e alguns casos também melhoria na resistência ao impacto (Gachter & Muller, 1985).

2.3.3.1. PROPRIEDADES DOS COMPONENTES E COMPOSIÇÃO

Manson (1985) retrata que, caso exista adesão perfeita entre as fases, a propriedade P de um compósito é dada por:

$$P = P_m \cdot V_m + P_b \cdot V_b \quad (3)$$

onde os índices a e b referem-se aos dois componentes e V é a fração volumétrica. Caso não exista adesão:

$$P = (P_m \cdot P_b) / (P_m \cdot V_b + P_b \cdot V_m) \quad (4)$$

Estes são os modelos mais simples, mas existem muitos envolvendo outras variáveis como razão de aspecto, tamanho de partícula e grau de adesão na previsão de propriedades específicas como módulo de elasticidade (Chow, 1980), coeficiente de expansão térmica (Duarte, 1982) e condutividade térmica (Agari & Uno, 1986). Para resistência à tração, alongação e re-

sistência ao impacto os modelos geralmente não retratam adequadamente o comportamento, principalmente quando existem pontos de máximo ou de mínimo nas curvas composição em função da propriedade.

2.3.3.2. INTERFACE/MESOFASE

Atribui-se o aumento na resistência tênsil do compósito à transferência de tensões através da interface como resultado da deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz e do contato por fricção entre a carga e a matriz (Morley & Millman 1974). Segundo estes autores, existe um valor máximo de tensão de cisalhamento que pode ser transferido ao reforço, que depende de efeitos de fricção. Desta forma a interface, ou seja, a área de contato entre o polímero e a carga, assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do material final, de modo que boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas (Acosta et al., 1986a). Considera-se que a falha de um compósito origina-se da quebra da interface, e não devido à quebra de um dos componentes (Richard et al., 1985).

Postula-se a existência de uma interfase entre as partículas de carga e a matriz propriamente dita, comumente chamada mesofase (Theocaris, 1985), onde existem imperfeições, gradientes de tensões e outras singularidades que podem iniciar a falha (Manson, 1985; Folkes, 1982). Esta mesofase é polimérica mas com conformações diferentes do polímero base e sua extensão depende do polímero, da carga e do grau de afinidade entre estes (Theocaris, 1985; Acosta et al., 1986a).

As moléculas poliméricas quando em contato com a superfície da carga, que é na verdade rugosa, com cantos vivos, cavidades e outras irregularidades, originam adsorção física e química. Camadas fisicamente adsorvidas geram mesofases fracas, salvo nos casos de intermixagem e interpenetração onde além da adsorção física ocorre o "agarramento" mecânico. A adsorção química gera mesofase forte, aumentando o mecanismo de reforço (Theocaris, 1985).

O grau de adesão entre as fases, avaliado qualitativamente por resistência à tração (Manson, 1985), diminui com a espessura da mesofase (Theocaris, 1985). Esta espessura depende da energia coesiva do polímero, energia superficial livre das inclusões e da flexibilidade da estrutura polimérica da matriz.

Sendo a adesão interfacial fator essencial para um bom desempenho mecânico e considerando a falta de afinidade inerente entre o polímero (orgânico) e a carga (geralmente inorgânica) é comum a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga, que promovem uma "ponte" entre as duas fases. Estes compostos, a base de silanos ou titanatos, possuem uma parte inorgânica que se une ao reforço e outra orgânica que pode reagir com o polímero (Richardson, 1977). Outra forma de melhorar a adesão é se aplicar um grupo polar na matriz via reação de enxertia com monômeros polares (Chiang & Yang, 1988). Em ambos os casos há uma alteração também na mesofase.

É marcante o efeito de cargas na estrutura supermolecular do polímero visto que, dependendo da compatibilidade podem acelerar ou suprimir completamente a formação de estrutura cristalina (Acosta et al., 1986c), isto é, podem atuar como agentes

nucleantes ou como inibidores de cristalização. É comum a observação de crescimento esferulítico colunar (transcristalinidade) ao redor das cargas (Folkes, 1982), fenômeno que depende das características da superfície da carga (polaridade, defeitos, topografia, etc.) e da matriz (polaridade, compatibilidade, radicais livres, etc.) e que provoca maior adesão (Carvalho & Bretas, 1988).

Em resumo, a interface exerce papel decisivo no comportamento dos compósitos, mas o mecanismo é complexo, pois é um campo de interação de muitos processos, tais como (Acosta et al., 1986a):

- a região interfacial é um espaço onde existe um grande número de tensões geradas por diferentes expansões térmicas dos componentes;
- cargas são sítios preferenciais de adsorção ou desorção de certos segmentos moleculares;
- a interface pode ser um sítio preferencial de reação resultante da atividade superficial da carga;
- a interface pode ser um ambiente de cristalização diferenciada.

2.3.3.3. RAZÃO DE ASPECTO E POROSIDADE DA CARGA

É sabido que a distribuição de transferência de tensões é mais eficiente quando a razão de aspecto é elevada. Sendo assim, o reforço mais eficaz seria, a princípio, com cargas fibrosas, seguido por escamas, ou flocos, e finalmente partículas esféricas, onde a razão de aspecto é 1. O aumento na razão de aspecto, além de provocar aumentos na resistência tênsil, aumenta

também o módulo de elasticidade (Busigin et al., 1983).

No caso de compósitos fibrosos, existe um comprimento de fibra crítico para se alcançar boas propriedades, pelo fato das extremidades das fibras serem pontos de concentração de tensões que fragilizam o material (Folkes, 1982). Com comprimentos elevados, as fibras passam a suportar as tensões diretamente. Isto é mais marcante quando existe alinhamento das mesmas no sentido da solicitação (Richardson, 1977). Neste caso, as fibras rompem se uma deformação suficientemente alta for aplicada ao compósito, que passa a apresentar deformação máxima semelhante às das próprias fibras (Morley & Millman, 1974).

O tamanho das partículas também é importante pois define a área de contato com a matriz. Em geral a resistência aumenta com a diminuição do tamanho de partícula (Busigin et al., 1983). Quando se usa cargas porosas, como negro de fumo ou diatomito, consegue-se bons níveis de resistência devido a uma adsorção mais eficiente e até difusão das macromoléculas na estrutura da carga, permitindo o "agarramento" mecânico (Manrich, 1982).

2.3.3.4. HOMOGENEIZAÇÃO

Boa dispersão das partículas na matriz é uma das condições necessárias para se ter boas propriedades mecânicas do produto moldado. Há uma tendência natural das cargas formarem agregados, impedindo o envolvimento completo pela matriz (Lee, 1985), o que gera concentração de tensões excessiva e consequente fragilização do material. Para se obter boa dispersão é preciso levar em conta fatores como: forma e tamanho das partículas, tendência a se agregarem ou a interagirem com o polímero, molha-

bilidade da carga pela matriz e da técnica e tempo de mistura (Sedlacek, 1986). Lee (1985) alerta para o fato de que em tempos curtos de mistura as partículas não ficam bem dispersas, introduzindo-se microvazios que reduzem a resistência, densidade e expansão térmica. Considera ainda que os sistemas compostos nunca são perfeitamente dispersos, existindo sempre o contato partícula-partícula. A Facilidade de dispersão também depende das características interfaciais (Richard et al., 1985).

A técnica de composição a ser adotada influi no grau de dispersão e, no caso de fibras e escamas, altera as dimensões das partículas devido à quebra mecânica (Folkes, 1982). A nível industrial geralmente a composição é por extrusão, após mistura a frio, ou em extrusora de rosca dupla com desgaseificadores e dosadores especiais para uso de fibras contínuas (Wolff, 1988; Folkes, 1982). Há registro de mixagem de aditivos por prensagem e trituração das chapas moldadas (Toledo, 1989). A nível laboratorial é comum se utilizar extrusão, reômetro de torque ou misturador de rolos (Chiang & Yang, 1988; Mitsubishi et al., 1985). Também a nível laboratorial Carvalho e Bretas (1988) fizeram determinações de propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos com fibra de carbono sem mixagem prévia dos componentes. Manrich et al. (1988) argumentam que o uso de extrusora inadequada para plástico reforçado com fibras provoca a quebra excessiva do reforço e a dispersão pode não ser boa.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Os materiais conjugados são tidos como os primeiros materiais feitos sob medida ("tailor-made") pelo homem. Os primeiros registros são muito antigos. Por volta de 2500 A.C. fazia-se a mumificação no Egito antigo, um processo semelhante ao atual embobinamento (na fabricação de tubos de plástico reforçado). Em 1500 A.C. fragmentos de rochas e ossos eram usados para reduzir a retração de queima de argilas. Feixes de papiro reforçavam betumem na fabricação de barcos, processo que ainda hoje é utilizado em algumas regiões da Arábia (Richardson, 1977).

O estudo dos materiais poliméricos sintéticos reforçados começou nos anos 50, com a fabricação de granadas e outros dispositivos da indústria bélica em poliestireno reforçado com fibra de vidro (Blass, 1988). A fibra de vidro passou a ser a partir de então um importante componente em polímeros visando aumentar a resistência mecânica e a estabilidade dimensional destes materiais. As resinas termofixas, como o poliéster, foram de grande importância nesta fase devido a grande facilidade de fabricação por técnicas manuais e semi-automáticas, resultando em importantes e ainda hoje persistentes aplicações práticas.

Com a crise do petróleo nos anos 60 e 70 as resinas plásticas, que tiveram pouco tempo antes grandes desenvolvimentos científicos, atingiram preços exorbitantes. Para compensar um pouco os custos de fabricação os transformadores de plástico (fabricantes de peças) passaram a utilizar cargas minerais não

fibrosas de baixo custo como aditivos em plásticos e borrachas com fins não reforçantes. De fato, ao adicionar-se cargas minerais particuladas verifica-se um decréscimo na resistência mecânica, especialmente na tenacidade ao impacto. Materiais dúcteis como polipropileno e polietileno passam a exibir comportamento frágil após a adição de certas concentrações de carga.

O papel decisivo atribuído pela interface entre o polímero e a carga passou a ser questionado pelos cientistas, que não demoraram muito para concluir que boa adesão entre os componentes resulta em boas propriedades mecânicas. Começou-se então a procurar empírica e semiempíricamente cargas adequadas para cada polímero bem como a modificação superficial das mesmas visando melhorar a sua adesão com a matriz. Grandes desenvolvimentos na ciência dos compósitos surgiram após os trabalhos de Leidner e Woodhams (1974a, 1974b) que investigaram as propriedades tênséis e de fratura, aplicando correlações empíricas e semiempíricas a compósitos com cargas particuladas. Neste período a relação entre microestrutura e propriedades foi alvo de grande atenção, como resultado das tentativas de otimização dos sistemas estudados.

Theocaris (1984, 1985) tem publicado vários artigos em compósitos poliméricos considerando principalmente o efeito da camada de mesofase nas propriedades destes materiais. Os seus estudos tem como ponto de partida a determinação das características da mesofase (tais como espessura, módulo de elasticidade e percentual volumétrico no material) e como os tratamentos físicos ou químicos podem alterá-las para se prever algumas das propriedades mecânicas destes compósitos durante a utilização. Manson (1985) também considera a mesofase, ou interfase como ele chama,

um fator bastante crítico nos compósitos, sendo estreitamente dependente das interações entre as fases. Estas interações podem ser por forças de dispersão, forças polares ou por pontes de hidrogênio, que definem os níveis de adsorção das moléculas poliméricas pelas partículas de carga.

A avaliação do efeito da adição de agente de acoplamento do tipo silano em compósitos poliméricos foi feita por Inoue & Kohama (1975), que aplicaram vários tipos de agentes silano em superfícies de vidros adicionados ao polipropileno e poliestireno. O grau de adesão entre o polímero e o vidro foi avaliado por resistência ao cisalhamento e chegou-se a conclusão de que o agente de acoplamento a ser empregado depende das características superficiais dos componentes e deve ser específico para cada sistema polímero/carga de modo a se obter aumento na resistência ao cisalhamento por ligações químicas primárias.

Praticamente todos os polímeros comerciais já foram utilizados como matrizes em compósitos, destacando-se o poliéster insaturado, o mais versátil de todos devido ao custo relativamente baixo e grande facilidade de fabricação na forma de laminados. Epóxi, resinas fenólicas, polipropileno, poliamidas e poli(cloreto de vinila) também tem sido muito utilizados. As fibras mais utilizadas são as de vidro, carbono, celulósicas e, recentemente, as de poliamidas aromáticas (aramidas) e de polietileno de ultra-alto peso molecular. Carbonato de cálcio, talco, mica, negro de fumo e microesferas de vidro são as principais cargas não fibrosas de interesse comercial (Gachter & Muller, 1985).

Na ciência e tecnologia dos materiais conjugados de

matriz polimérica os aspectos analisados atualmente são os mais diversos. Braglia & Casiraghi (1984) estudaram a mecânica de fratura e formação de trincas em terpolímeros ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno). Golovoy (1986) também estudou a mecânica de fratura, mas através de testes de impacto em polipropileno reforçado com fibra de vidro. As propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos foram estudadas por Boluk & Schreiber (1986) e por Worth (1986). Visando aplicações odontológicas, Prasad & Calvert (1980) avaliaram a resistência à abrasão em compósitos particulados. Agari & Uno (1986) desenvolveram, a partir de deduções de transferência de calor e parâmetros de interação entre o polímero e a carga, equações semiempíricas para avaliação da condutividade térmica de compósitos de polímeros vinílicos (policloreto de vinila, polietileno e polipropileno) carregados com partículas metálicas.

Dentre os muitos trabalhos sobre propriedades de resistência ao impacto de compósitos cita-se os de Vu-Khanh & Fisa (1986) que utilizaram o polipropileno com escamas de vidro e o de Peifer & Nielsen (1979) que incorporaram camadas de borrachas acrílicas à fibra de vidro para servir de agente de acoplamento ao epóxi. Na avaliação da resistência tênsil cita-se Otaigbe & Harland (1988) em policaprolactama (poliamida 6) com fibra de vidro moldados por RRIM (moldagem de material reforçado por injeção durante a polimerização), Jindal (1986) em compósitos de resina epóxi com fibras de bambu e Chow (1980) em um artigo revisando os vários aspectos das cargas nas propriedades tênséis dos compósitos.

Estudos científicos bem elaborados usando o polipropileno como matriz em compósitos são relativamente recentes. Faulkner & Schmidt (1977) estudaram as propriedades mecânicas e reológicas de compósitos de polipropileno com pérolas de vidro, verificando um aumento significativo na viscosidade da massa fundida com a adição da carga. Em termos de propriedades mecânicas observou-se uma diminuição na resistência à tração com o aumento na fração volumétrica de carga, fato atribuído pelos autores a fraca força de adesão entre as fases. Nestes materiais a curva de composição em função da resistência tênsil relativa (resistência do compósito/resistência do polímero puro) situou-se a nível intermediário, entre a de adesão perfeita e a de não adesão proposta por Nicolais. Os citados autores realizaram também testes de tração em diferentes taxas de deformação, concluindo que em baixas taxas as pérolas de vidro reforçam o retículo emaranhado, o que não ocorre em altas taxas. Este mesmo efeito foi observado por Mitsuichi et al. (1985) em compósitos de polipropileno com carbonato de cálcio e por Sumita et al. (1983) em polipropileno com sílica. No primeiro caso citado a incorporação de carbonato de cálcio provocou diminuição na resistência tênsil e no segundo caso a adição de sílica aumentou um pouco esta propriedade, notadamente em taxas de deformação mais baixas.

Woodhams et al. (1984) incorporaram fibras de polpa de madeira extraídas sob diferentes processos ao polipropileno e ao polietileno de alta densidade, obtendo bons níveis de reforçamento, notadamente com o polietileno. Em comparação com compósitos de mesma matriz com talco e fibra de vidro como cargas concluíram que o sistema utilizado é viável já que apresentou propriedades

superiores ao sistema polímero/talco e próximas do sistema polímero/fibra de vidro. A queda na resistência ao impacto foi maior nos compósitos com polietileno do que com polipropileno. Stamhuis (1988) estudou a resistência ao impacto em sistemas polipropileno/talco/elastômero visando um equilíbrio entre rigidez e tenacidade. Nestes sistemas híbridos, Stamhuis conseguiu que tanto a rigidez quanto a resistência ao impacto fossem superiores ao polipropileno puro. Os critérios de escolha do elastômero foram: temperatura de transição vítrea, polaridade, facilidade de dispersão na matriz e módulo de elasticidade.

Muitos foram os trabalhos publicados tratando de compósitos de polipropileno com mica. Busigin et al. (1983) estudaram o efeito do tamanho e razão de aspecto das partículas de mica flogopita no polipropileno. Como era de se esperar, maior razão de aspecto e menor tamanho de partícula aumentaram a resistência tênsil e o módulo de elasticidade. Em comparação com o polipropileno puro, a incorporação de mica aumentou o módulo de elasticidade e a temperatura de deflexão térmica, diminuiu significativamente a resistência ao impacto, mantendo-se aproximadamente os mesmos níveis de resistência à tração do polímero sem carga. Chiang & Yang (1988) realizaram um excelente estudo em compósitos de polipropileno com mica. Analisaram o efeito da carga não tratada, tratada com várias concentrações de agente silano e o efeito da modificação da matriz com ácido acrílico por reação de enxertia. Os tratamentos efetuados provocaram aumentos significativos na resistência tênsil, notadamente quando se utilizou os dois componentes, polímero e carga, modificados.

Xavier & Sharma (1986) estudaram compósitos de polipropileno com mica tratada superficialmente com TTS (triisooestereaoil isopropil titanato). O tratamento não resultou em melhorias nas propriedades e foi observada queda simultânea na resistência tênsil e no grau de cristalinidade da matriz em comparação com o mesmo material com mica não tratada. Faulkener (1988) comparou as propriedades de compósitos polipropileno/mica moldados por injeção com e sem mixagem prévia em extrusora, concluindo que a extrusão provoca quebra excessiva nas escamas de mica, diminuindo a sua razão de aspecto, o que se reflete em propriedades mecânicas inferiores. Resultados semelhantes foram alcançados por Adur et al. (1989) quando estudaram diversos tipos de mica, com e sem tratamento superficial, adicionados ao polipropileno e ao polipropileno enxertado com ácido acrílico por mixagem em misturador interno (Banbury) e por mixagem dos pós a frio. Além das condições de composição, teor de copolímero propileno/ácido acrílico e tipo de mica, os referidos autores estudaram também o tamanho de partículas de carga.

Em compósitos polipropileno/fibra de vidro registra-se um aumento na resistência mecânica com aumento na concentração desta carga no compósito, cuja magnitude depende da razão de aspecto da fibra (Folkes, 1982). Gupta et al. (1982) estudaram as modificações morfológicas do polipropileno com a introdução de fibra de vidro. Ocorreu aumento no grau de cristalinidade da matriz, redução na distribuição de tamanhos dos esferulitos e aumentos na temperatura de cristalização e na taxa de nucleação dos cristalitos. Avella et al. (1987) também observaram o efeito nucleante da fibra de vidro no polipropileno e no polipropileno

enxertado com ácido acrílico através de um estudo completo de cinética de cristalização. Em termos de propriedades mecânicas, a adição de fibra de vidro aumentou o módulo de elasticidade, resistências à tração e ao impacto e aumentou também a temperatura de deflexão térmica. No polipropileno modificado com ácido acrílico o aumento nestas propriedades foi maior, atribuído à natureza polar do ácido acrílico que melhora a adesão com a carga. Manrich et al. (1988) utilizou escamas de vidro acopladas com agente silano como carga no polipropileno. A utilização deste componente no polímero provocou aumentos no módulo de elasticidade e temperatura de deflexão térmica e uma queda não muito acentuada na resistência à tração.

Não foram localizados trabalhos científicos utilizando a atapulgita como carga em polímeros de qualquer espécie. Por outro lado, a sepiolita, argilomineral do mesmo grupo classificatório da atapulgita, tem sido amplamente estudada como carga ao polipropileno por Acosta et al. (1986a-d). No primeiro artigo publicado (Acosta et al., 1986a) descreveu-se os tratamentos efetuados na sepiolita, que constavam de reações de esterificação com ácidos orgânicos como ácido láurico e heptanoico visando a obtenção de sepiolita com diferentes características superficiais. Foram estudadas então as propriedades térmicas (Acosta et al., 1986b), cristalização isotérmica e não isotérmica (Acosta et al., 1986c) e as propriedades mecânicas (Acosta et al., 1986d). No que se refere ao comportamento mecânico, observou-se um aumento progressivo na resistência tênsil com o aumento na fração em peso de carga, atingindo 17% de melhoria em relação ao polímero

puro com 40% de carga incorporada. Os tratamentos realizados diminuíram a resistência em comparação com o material não modificado. Verificou-se também aumentos no módulo de elasticidade e temperatura de amolecimento Vicat, enquanto que a resistência ao impacto diminuiu acentuadamente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. INTRODUÇÃO

Este capítulo está subdividido em duas partes. Em Materiais mencionaremos os componentes, matriz e carga, utilizados no trabalho experimental e algumas de suas propriedades principais. Em Métodos descreveremos os ensaios de caracterização efetuados na atapulgita, as condições dos ensaios tecnológicos realizados nos compósitos, as técnicas de composição e de moldagem empregados e também algumas modificações efetuadas nos componentes e no material moldado.

A metodologia de preparação e caracterização dos compósitos foi efetuada segundo os fluxogramas mostrados nas Fig. 4-6. Inicialmente (Fig. 4) foi feito um estudo comparativo de compósitos de polipropileno com diversas cargas. Em seguida (Fig. 5) foram estudados compósitos de polipropileno com atapulgita (em diversas concentrações) analisando-se a influência de: temperatura de composição e moldagem, taxa de deformação no ensaio de tração, adição de álcool polivinílico à matriz e ativação ácida da atapulgita. Finalmente (Fig. 6), em compósitos de polipropileno com 29% de atapulgita estudou-se os efeitos das condições de resfriamento após a moldagem e do tratamento térmico de recozimento.

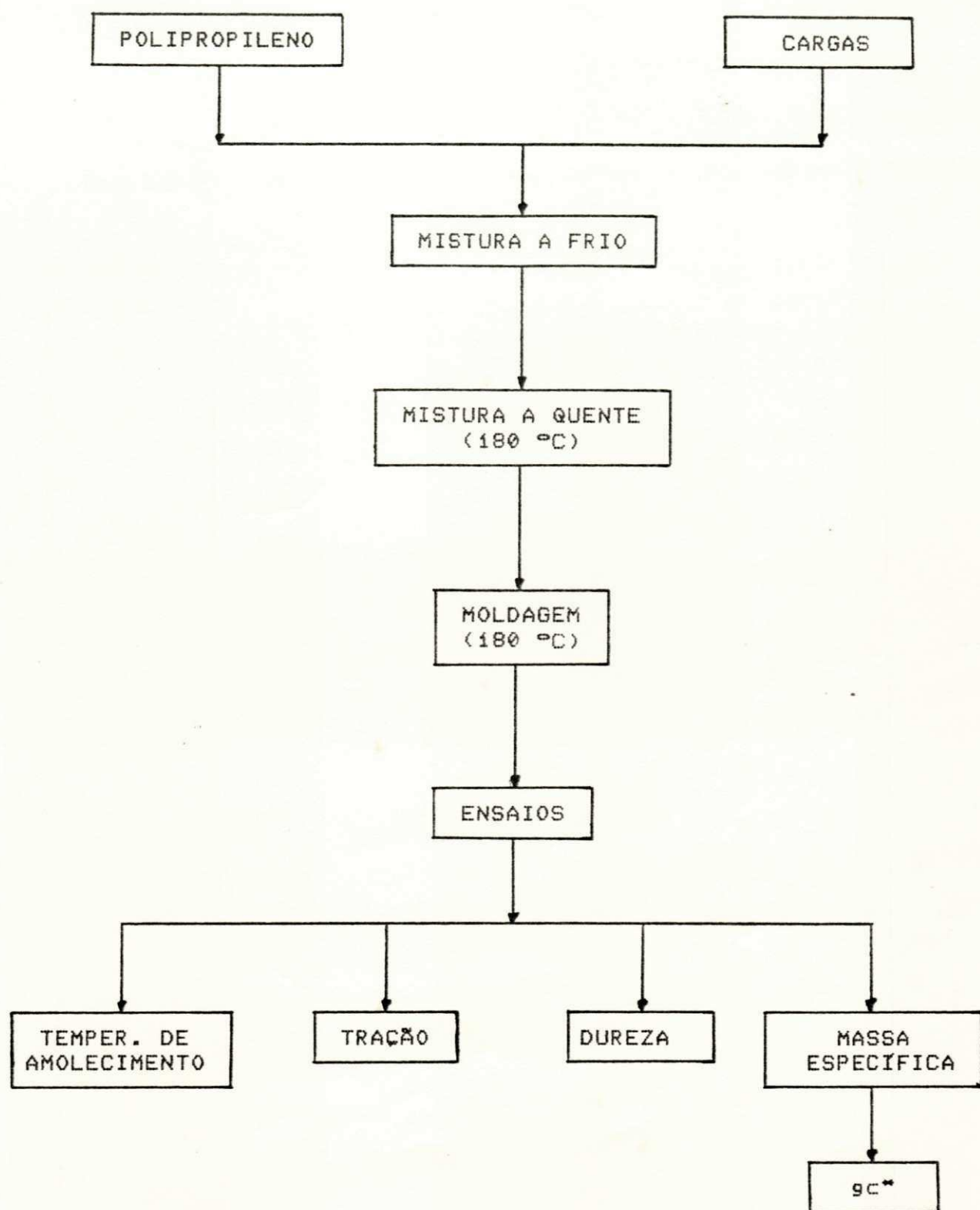


Fig. 4. Fluxograma de preparação e caracterização de compósitos de polipropileno com diversas cargas (fibra de vidro, mica e atapulgita).

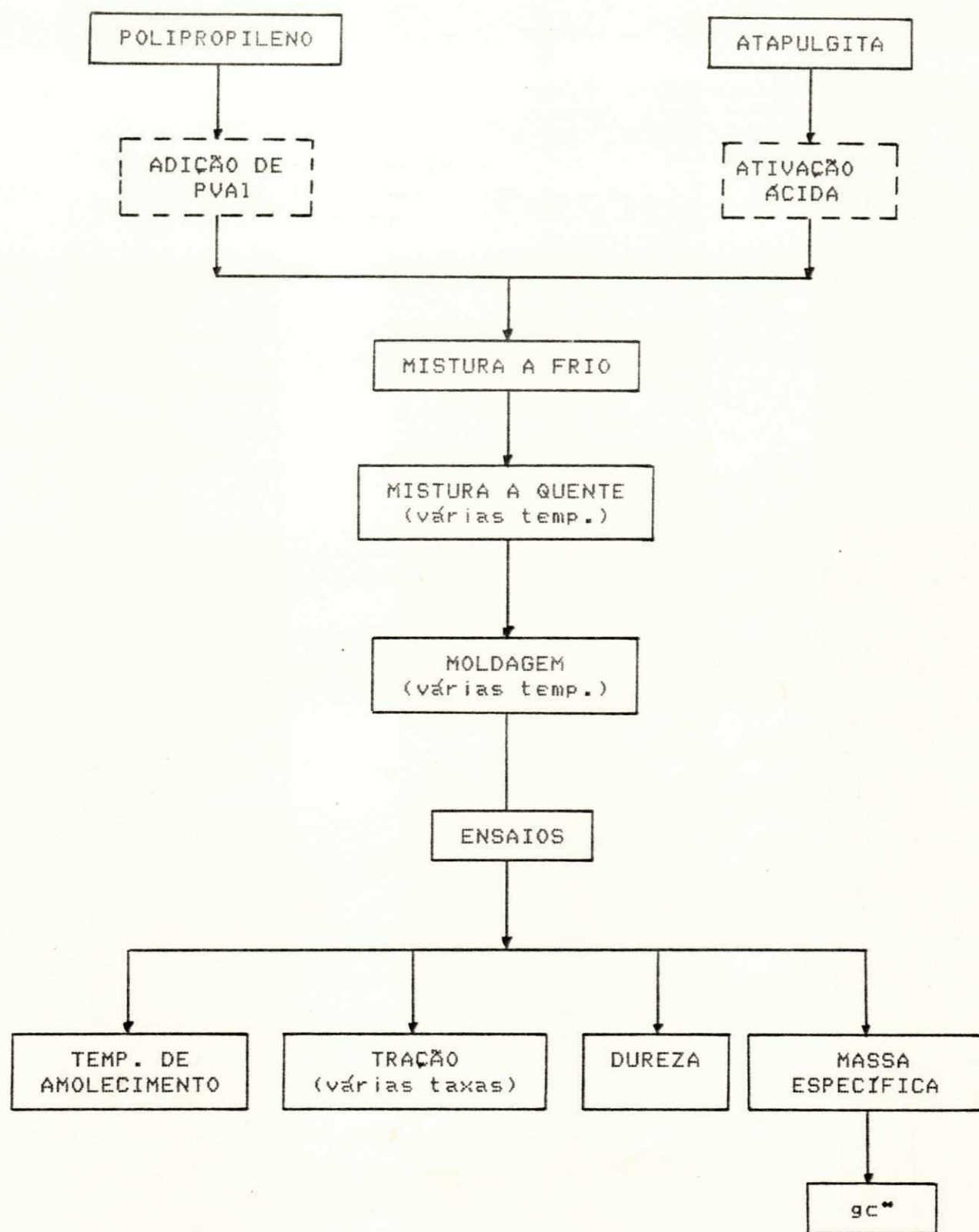


Fig. 5. Fluxograma de preparação e caracterização de compósitos de polipropileno com várias concentrações de atapulgita.

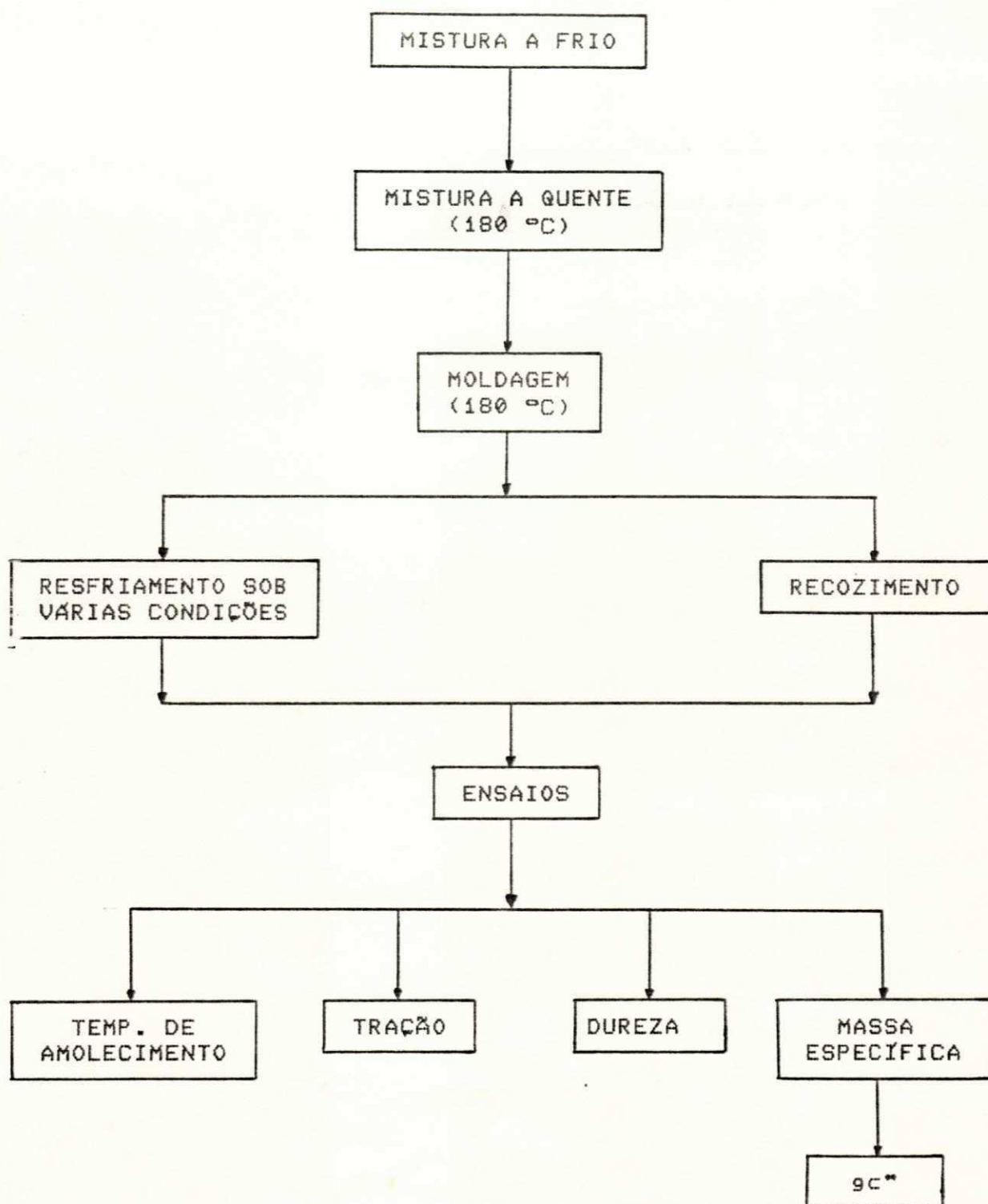


Fig. 6. Fluxograma de preparação e caracterização de compósitos de polipropileno com 29% de atapulgita.

de Pesquisas Tecnológicas) por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X. A análise química foi realizada segundo os métodos descritos por Santos (1975a) e a área específica foi determinada pelo Método do Permeâmetro de Blaine (ABNT MB-348, 1966).

4.3.2. MODIFICAÇÃO NA ATAPULGITA

Foi feito um ataque na estrutura da atapulgita com ácido clorídrico segundo metodologia existente na literatura (Santos, 1975b). Em um erlenmeyer de 1 l colocou-se 100 g de argila e 200 ml de uma solução 1:1 de HCl em água. Após refluxo por 6 horas a 80 °C, filtrou-se e lavou-se várias vezes com água destilada até o desaparecimento do odor característico do HCl. Em seguida secou-se ao ar, triturou-se em moinho de bolas e secou-se em estufa a 110 °C por 72 h.

4.3.3. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Com as cargas secas por 72 h a 110 °C, os componentes em pó (passantes na peneira ABNT nº 200) foram misturados a frio por tamboreamento durante 45 min. Em seguida foram feitas finas placas (0,2 mm de espessura) desta mistura em prensa hidráulica dotada de aquecimento e triturou-se até cerca de 3 mm. Esta operação foi repetida 3 vezes para conseguir uma melhor homogeneização do material.

Nos compósitos com fibra de vidro as fibras foram picotadas a 5 mm antes do tamboreamento.

Foram também confeccionados compósitos cujas matrizes

eram 95% de polipropileno e 5% de PVA1 - álcool polivinílico, com unidade repetitiva $\text{E CH}_2\text{-CH(OH)E}$. Nestes casos o PVA1 foi adicionado em solução aquosa ao pó de polipropileno e a massa foi então agitada por 3 h. Após evaporação parcial da água ao ar, o material foi colocado em estufa a 60°C para secagem completa, seguindo-se então o mesmo procedimento de composição já descrito.

4.3.4. MOLDAGEM

O método de moldagem utilizado foi o de compressão em prensa hidráulica aquecida. Usou-se moldes vazados no formato dos corpos de prova, isolados por folhas finas de alumínio recobertas com desmoldante a base de silicone. O tempo de pré-aquecimento foi de sete min a 180°C (na maioria das amostras) e o tempo de compressão (100 KGf/cm^2) de cinco min. Em seguida os moldes foram retirados e resfriados ao ar até a temperatura ambiente. Em compósitos PP/ataulgita realizou-se composição e moldagem também a 200 e 220°C .

No polipropileno puro e seus compósitos com 29% de ataulgita aplicou-se outras taxas de resfriamento além do resfriamento normal por convecção natural ao ar:

- resfriamento brusco em água gelada;
- resfriamento por convecção forçada (ventilador);
- resfriamento lento na prensa;

Após a moldagem as amostras foram condicionadas por pelo menos 5 dias para a cristalização secundária.

4.3.5. TRATAMENTO TÉRMICO

Foram realizados tratamentos térmicos de recozimento em

amostras de polipropileno(PP) e PP/atapulgita a 29%. Os corpos de prova, imediatamente após a moldagem foram colocados em estufa na temperatura adequada (60, 80 e 100 °C) e, após o tempo de recozimento (2, 4 e 6 h), foram retirados e resfriados ao ar.

4.3.6. ENSAIOS

4.3.6.1. ENSAIO DE TRACÇÃO

Seguiu-se a norma ASTM D-638 (ASTM, 1979) com corpos de prova do tipo I (ver Fig. 7) em máquina Kratos modelo K-500 com célula de carga de 200 KG. Os ensaios foram realizados a uma temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa do ar em torno de $50 \pm 5\%$. Na maioria das amostras aplicou-se uma taxa de deformação de 50 mm/min e em compósitos com atapulgita usou-se também taxas de 8 e 400 mm/min. A propriedade avaliada neste ensaio foi a resistência à tração. Os resultados reportados representam a média aritmética de pelo menos cinco determinações não diferindo mais de 3% dos valores isolados. Aqueles valores que se afastaram mais de 3% da média foram abandonados e feitos novos ensaios.

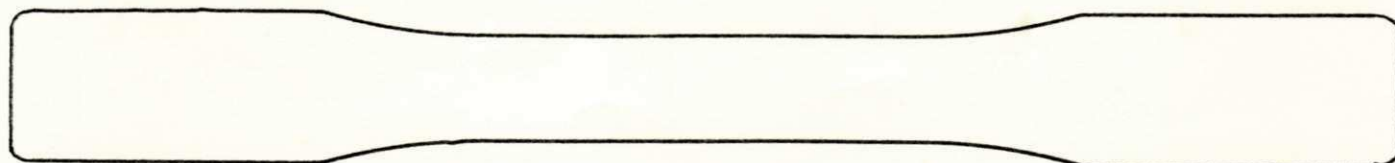


Fig. 7. Corpo de prova para ensaio de tração. Escala 1:1.
Espessura: 3mm.

4.3.6.2. ENSAIO DE DUREZA

Utilizou-se um durômetro Shore Wulstest MP-20 e escala D, com tempo de aplicação de carga de 4 s e corpos de prova circulares (diâmetro de 4 cm) com 3 mm de espessura, conforme ASTM D-2240 (ASTM, 1979). Foram feitas cinco determinações para cada material com o valor médio não diferindo mais de 2% dos valores isolados.

4.3.6.3. TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO VICAT

Temperatura de amolecimento Vicat (Tv) é a temperatura em que uma agulha de 1 mm² de área de seção transversal penetra em um corpo de prova até a profundidade de 1 mm sob carga especificada e taxa de aquecimento constante (Shah, 1984).

Utilizou-se um equipamento adaptado no nosso laboratório. Seguindo ASTM D-1525 (ASTM, 1979), efetuamos pelo menos 3 determinações em corpos de prova idênticos aos de dureza já descrito. A taxa de aquecimento aplicada foi de 120 °C/h e o peso da carga de 5 KG. O fluido transmissor de calor foi silicone com viscosidade de 100 cP, mantido sob agitação contínua. Os valores apresentados representam a média aritmética das determinações não diferindo mais de 1% dos valores isolados.

4.3.6.4. MASSA ESPECÍFICA

Na determinação da massa específica das cargas seguiu-se o método do picnômetro (Duarte, 1982), calculada a partir da relação:

$$d = P_s \cdot D_a / (P_s + P_c + P_{as}) \quad (5)$$

onde: d : massa específica do material, g/cm^3
 P_s : massa do material seco, g
 D_a : massa específica da água, g/cm^3
 P_c : massa do picnômetro com água, g
 P_{as} : massa do picnômetro com água e material, g

O pó de polipropileno teve sua massa específica determinada também por este método mas com álcool metílico substituindo a água.

Para determinação da massa específica dos materiais moldados utilizou-se o método de flutuação em líquido segundo ASTM D 792 (ASTM, 1979). A massa específica foi então calculada pela relação:

$$d = a \cdot D_a / (a + w - b) \quad (6)$$

onde: d : massa específica do material, g/cm^3
 a : massa da amostra seca, g
 D_a : massa específica da água, g/cm^3
 w : massa do afundador imerso, g
 b : massa do afundador com amostra imersos, g

Os valores reportados representam a média aritmética de seis determinações não diferindo mais de 0,5% dos valores isolados.

4.3.6.5. GRAU DE CRISTALINIDADE

O grau de cristalinidade do polipropileno foi determinado segundo o método da massa específica pela equação (2), tomando-se $d_{am} = 0,850 \text{ g/cm}^3$ e $d_{cr} = 0,945 \text{ g/cm}^3$ (Brandrup &

Immergut, 1975; Mills, 1986).

Nos compósitos determinamos o que chamamos massa específica aparente da matriz¹ pela regra das misturas (Miler, 1981):

$$d_c = V_f \cdot d_f + (1 - V_f) \cdot d_m^* \quad (7)$$

onde: d_c : massa específica do compósito, g/cm³

V_f : fração volumétrica de carga

d_f : massa específica da carga, g/cm³

d_m^* : massa específica aparente da matriz, g/cm³

De posse da massa específica aparente da matriz, aplicamos na equação (2) e encontramos o que chamamos grau de cristalinidade aparente da matriz² obtendo-se a relação:

$$gc^* = (d_m^* - d_{am}) / (d_{cr} - d_{am}) \quad (8)$$

No caso do polipropileno puro (concentração nula de carga), $gc^* = gc$.

Observação: a fração volumétrica de carga foi determinada segundo a relação:

$$V_f = (W_f / d_f) / (W_f / d_f + W_m / d_m) \quad (9)$$

onde: W_f : fração mássica de carga

W_m : fração mássica de polímero

d_f : massa específica da carga, g/cm³

d_m : massa específica do polímero, g/cm³

-
1. Não é massa específica real pois considera-se a presença de muitos vazios, microscópicos, entre o polímero e a carga.
 2. Não é real pois foi calculada a partir da massa específica aparente.

4.3.6.6. MICROSCOPIA

As amostras foram preparadas por "melt casting" (Hemsley, 1984) a 200 °C. O método consiste na prensagem de uma pequena quantidade de material entre uma lâmina e uma lamínula efetuada em placa aquecida na temperatura adequada. A espessura do filme obtido foi em torno de 0.05 mm. As análises foram feitas em microscópio ótico de luz polarizada marca Leitz Wetzlar modelo HM-POL.

5.RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. INTRODUÇÃO

O tema deste trabalho foi o estudo de compósitos de polipropileno com atapulgita. Entretanto, julgou-se conveniente uma comparação com outros compósitos comumente utilizados, daí a inclusão também de compósitos de polipropileno com fibra de vidro e com mica. Os resultados estão apresentados no texto em forma de gráficos e as tabelas correspondentes no Apêndice II.

5.2. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DA ATAPULGITA

A Fig. 8 mostra a fotomicrografia de partículas de atapulgita vistas em microscópio eletrônico de transmissão. Verifica-se um padrão morfológico essencialmente fibroso com as fibras tendendo a formar agregados, considerado típico do argilo-mineral atapulgita. A figura mostra também traços de partículas lamelares de perfis hexagonais, tratando-se provavelmente de caulinita. A Fig. 9 mostra o difratograma obtido com o material empregado. De acordo com as reflexões basais verifica-se as presenças de atapulgita, caulinita e quartzo.

5.3. COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM DIVERSAS CARGAS

5.3.1. RESISTÊNCIA À TRACÇÃO

Os resultados de resistência à tração estão plotados na

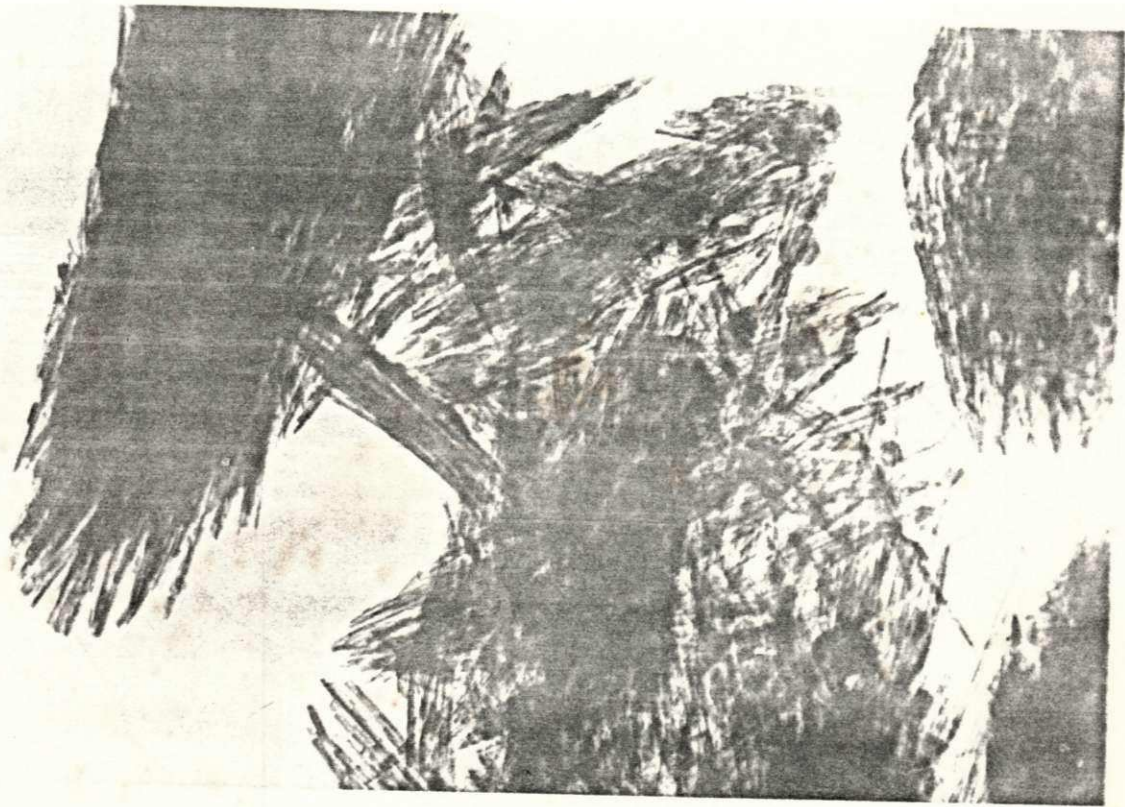


Fig. 8. Microscopia eletrônica de transmissão da atapulgita empregada. Aumento: 26.000x.

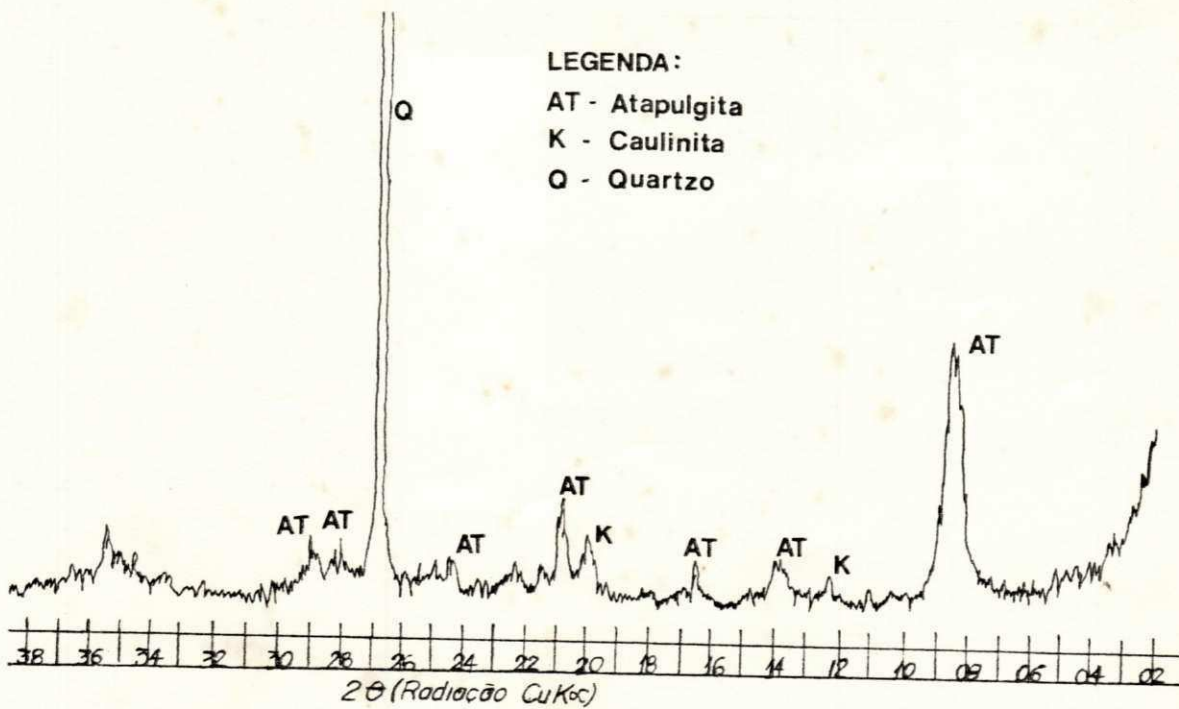


Fig. 9. Difratoograma de raios-X da argila atapulgítica.

Fig. 10 em curvas de composição em função da propriedade. Observa-se que a incorporação de fibra de vidro permite um aumento substancial na resistência do material em virtude da excelente adesão interfacial, possibilitada pela presença do agente silano na superfície do vidro, aliada a elevada razão de aspecto e resistência das fibras. Estes fatores permitem um nível de transferência de tensões através da interface polímero-carga adequado para se conseguir aumento na resistência do material. Além disso, o agente de acoplagem melhora a dispersão e facilita o molhamento, reduzindo a possibilidade de formação de trincas e vazios na região interfacial. Estes fatores, quando presentes, provocam fragilização do produto moldado. Os resultados obtidos estão qualitativamente¹ de acordo com os existentes na literatura (Busigin et al., 1983; Avella et al., 1987; Miller, 1981; Hoshino et al., 1983).

A Fig. 11 mostra a superfície de fratura em um compósito polipropileno/fibra de vidro com visualização de fibras expostas, indicando que houve a ruptura da matriz e não das fibras individuais. Isto significa que a transferência de tensões foi limitada e que ocorreu o deslizamento das fibras através da interface. Acredita-se que caso a adesão fosse perfeita este deslizamento seria impedido, havendo a quebra das fibras junto com a matriz.

1. Em termos quantitativos a comparação fica muito difícil pois as propriedades da matriz variam conforme o fabricante (de acordo com o peso molecular, relação de taticidade, impurezas, aditivos, etc.) e as cargas também dependem do método de fabricação (sintética) ou da ocorrência (mineral). Além disso, as propriedades de polímeros e compósitos poliméricos são estreitamente dependentes da técnica de composição e condições de moldagem.

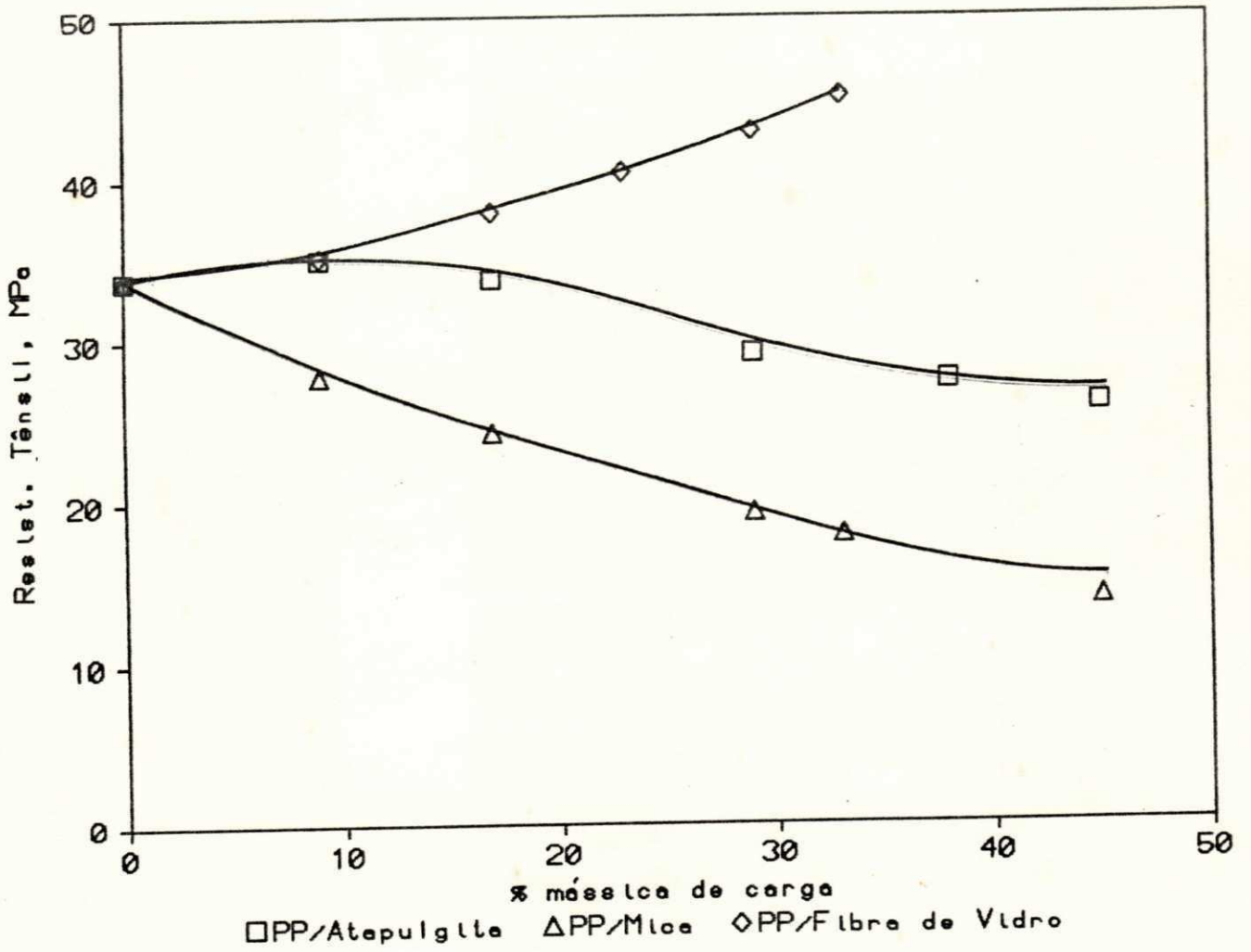


Fig. 10. Resistência à tração de compósitos de polipropileno com diversas cargas.

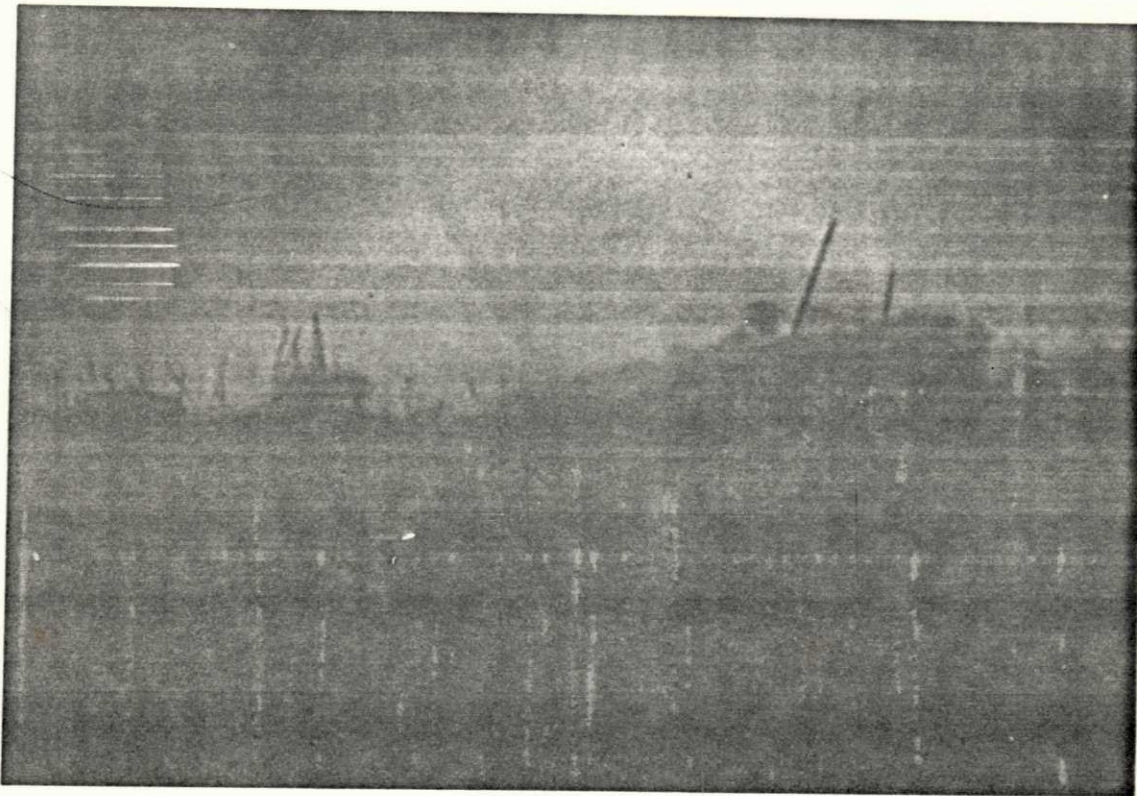


Fig. 11. Superfície de fratura de um material PP/fibra de vidro.
Aumento: 10x.

Na figura 10 observa-se também uma diminuição acentuada na resistência tênsil com a incorporação de mica, que pode ser atribuído à: (1) baixa adesão entre os componentes, impossibilitando a transferência de tensões através da interface e (2) existência de vazios na região interfacial. O aumento na concentração de mica provoca um aumento na área total de contato entre esta e o polímero que, sendo a adesão deficiente, aumenta o número de pontos de fragilidade no material, reduzindo sua resistência. Falta de adesão torna a matriz incapaz de transferir as tensões para a mica. Estas tensões se acumulam na própria fase polimérica, o que provoca a falha prematura. Em termos qualitativos os resultados estão de acordo com os de Richard et al. (1985) e Busigin et al. (1983). Dados apresentados por Chiang & Yang

(1988) mostram um aumento discreto na resistência do compósito com até cerca de 25% de mica e grande elevação na resistência quando foi incorporada esta mesma carga modificada com agentes de acoplagem do tipo silano.

O efeito da adição de atapulgita ao polipropileno também está mostrado na Fig. 10. Observa-se um nível de reforçamento intermediário entre o material com fibra de vidro e o material com mica, exibindo um discreto aumento na resistência tênsil com até 10% de carga e uma queda não muito acentuada nesta propriedade com até 45% de carga incorporada. Acima da concentração ótima de 10% a resistência do material passa a decair em virtude principalmente de dificuldades de dispersão e envolvimento total das partículas pela matriz. Há dificuldade de separação das fibras durante a mistura, persistindo feixes de fibras sem a existência de polímero separando-as, conforme mostra a Fig. 12, onde os aglomerados de carga na matriz são aparentes. A foto foi obtida por microscopia ótica sem luz polarizada, refletindo, portanto, a distribuição de partículas de carga no material. Possivelmente no interior destes aglomerados ocorrerá fragilização, pois os microvazios existentes originam trincas quando o material é solicitado mecanicamente. Por outro lado, as extremidades das fibras são pontos de concentração de tensões e, sendo as fibras de atapulgita muito curtas (ver Fig. 8), o número de extremidades por volume de material torna-se bastante elevado, ocorrendo também interações excessivas entre as partículas; fatores que contribuem para diminuição na resistência mecânica.

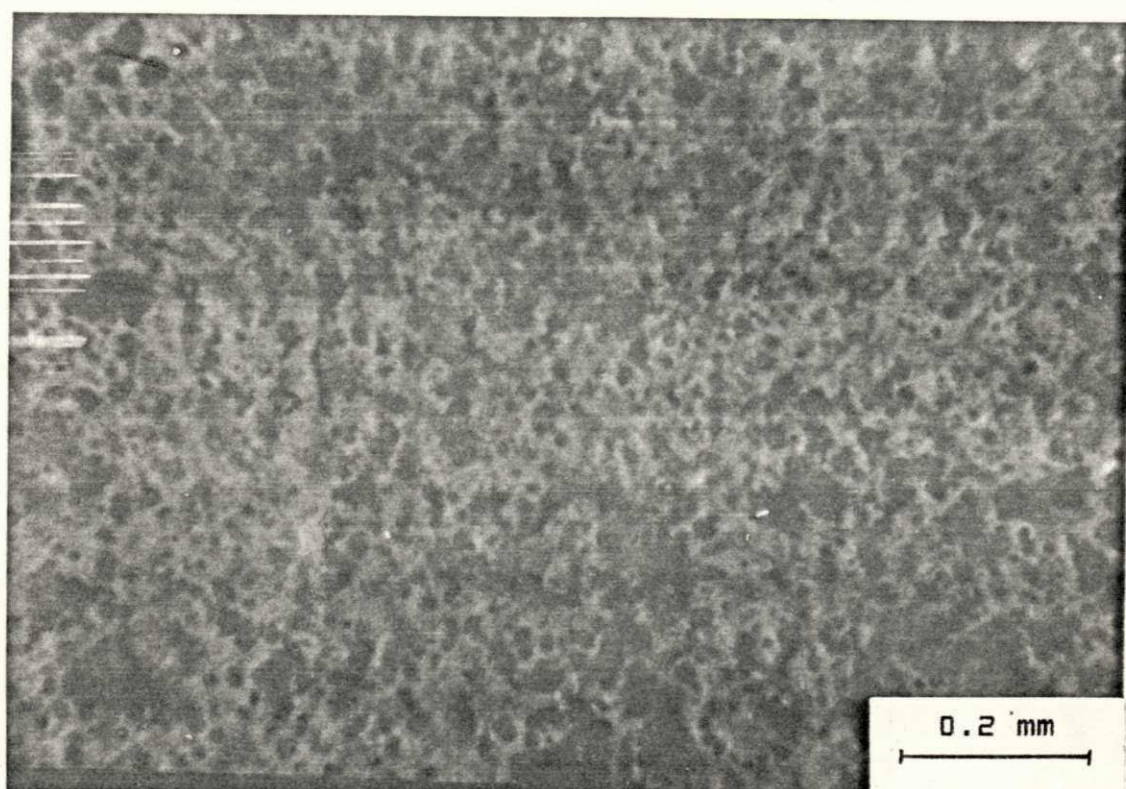


Fig. 12. Microscopia ótica sem luz polarizada do compósito de polipropileno com 29% de atapulgita.

5.3.2. GRAU DE CRISTALINIDADE DA MATRIZ

O aumento na resistência tênsil de um polímero com a adição de cargas pode ser devido à transferência de tensões por esforços de fricção entre a carga e a matriz através da interface (Morley & Millman, 1974) e/ou devido à orientação das cadeias da matriz entre partículas adjacentes de carga, resultante de esforços de cisalhamento entre as partículas (Duarte, 1982). Como este último fenômeno só ocorre quando o compósito é extrudado ou injetado, o que não se verificou nesta pesquisa, considera-se a transferência de tensões como o único mecanismo capaz de aumentar a resistência dos materiais estudados. Desse modo, a adesão interfacial assume papel decisivo.

Para que uma partícula de carga atue como agente de nucleação heterogênea em polímeros cristalizáveis é preciso similaridade em energia superficial, possível apenas quando existe compatibilidade entre ambos. Caso haja incompatibilidade entre as fases a carga presente inibe a cristalização, diminuindo o grau de cristalinidade do polímero.

Neste trabalho propomos o que chamamos grau de cristalinidade aparente da matriz (gc^*) como um parâmetro criado para avaliar qualitativamente a compatibilidade entre os componentes de um compósito polimérico. Se a adição de cargas resulta em maior gc^* quando comparado com o grau de cristalinidade da matriz obtido pelo mesmo método, conclui-se que a carga atuou como um nucleante, sendo um indício de compatibilidade com o polímero. Caso não exista adesão (compatibilidade) poderá haver: (1) inibição de cristalização, reduzindo o grau de cristalinidade da matriz, e (2) a existência de muitos vazios na região interfacial. Em ambos os casos há uma diminuição na massa específica do compósito, o que diminui a massa específica aparente (eq. 7) e, conseqüentemente, o gc^* . A existência de vazios é conseqüência de dificuldades no molhamento da carga pelo polímero, o que resulta em deficiência de adesão. Comparando-se então o grau de cristalinidade do polímero puro com o grau de cristalinidade aparente do polímero no compósito pode-se ter um indicativo da existência de compatibilidade entre as fases que constituem este compósito. Se a concentração de carga é zero (polímero puro), gc^* evidentemente coincide com o grau de cristalinidade real da matriz, gc .

A Fig. 13 mostra graficamente o gc^* nos diversos mate-

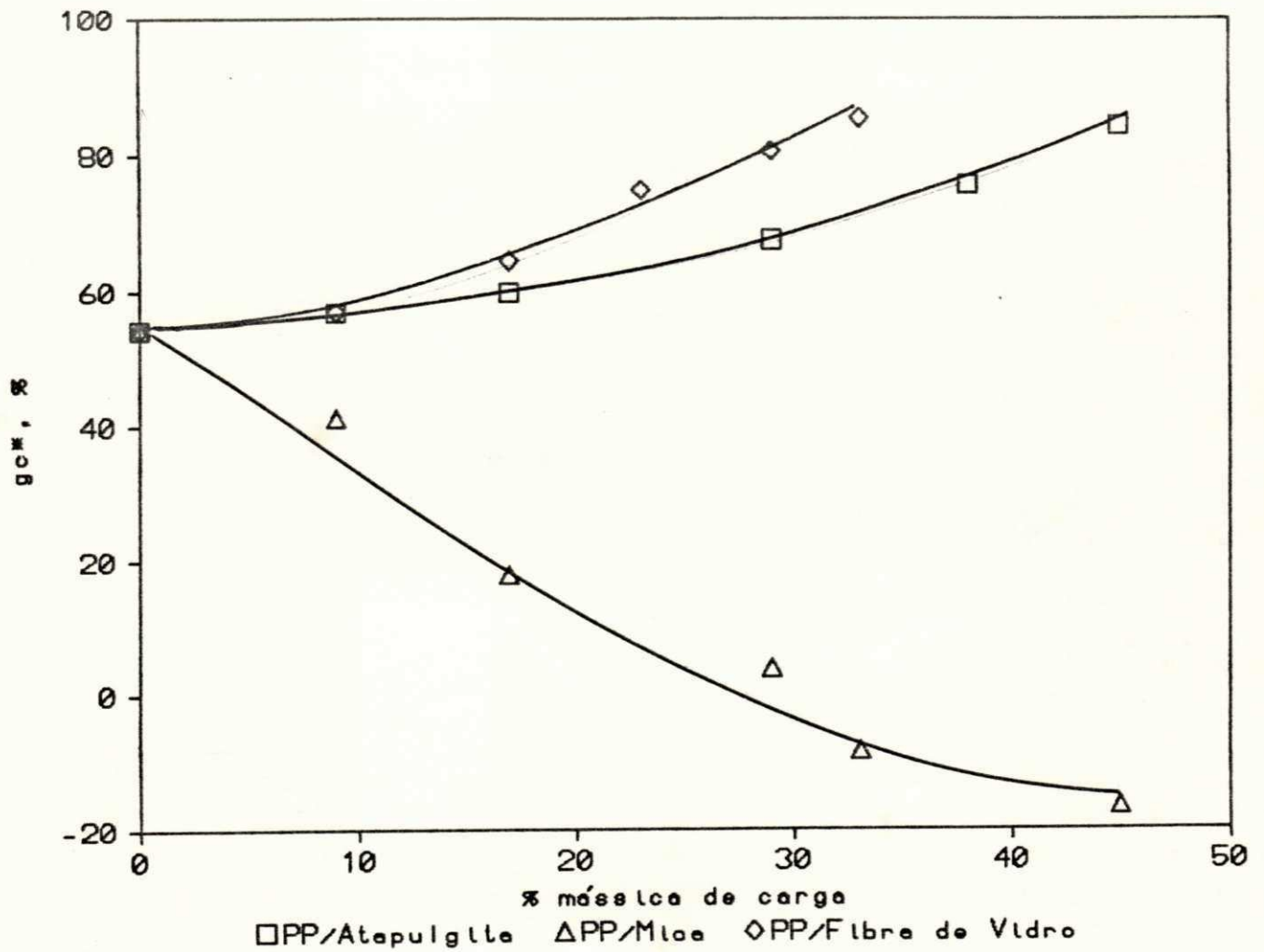


Fig. 13. Influ&eacircncia do tipo e concentraço de carga no gc**.

riais. A presença de fibra de vidro aumentou o g_c^* do polipropileno dado a sua afinidade superficial com a matriz possibilitada pelo agente de acoplamento. Resulta-se assim em boa adesão e uma mesofase forte e de pouca espessura que contribui para o aumento na resistência tênsil mostrado na Fig. 10. A atuação da fibra de vidro como nucleante e como reforço ao polipropileno também foi observada por Gupta et al. (1982).

A mica mostrou-se incompatível com o polipropileno, reduzindo o g_c^* até a valores negativos em altas concentrações. Neste caso a espessura da mesofase deve ser bastante alta, diminuindo o volume cristalizável da matriz. Isto é refletido na resistência à tração do material, que diminuiu acentuadamente mesmo em se tratando de partículas anisométricas com alta razão de aspecto. A diminuição do grau de cristalinidade do polipropileno com a adição de mica foi observada por Xavier & Sharma (1986), que verificaram inclusive que a modificação superficial da mica com TTS (triisoesteraoil isopropil titanato) reduziu simultaneamente o grau de cristalinidade do polipropileno no compósito e a resistência tênsil do compósito, atribuído a uma menor adesão interfacial após a modificação com TTS.

Mesmo sem uso de agentes de acoplamento, a atapulgita apresentou boa compatibilidade com o polipropileno, aumentando o g_c^* proporcionalmente à concentração de carga, conforme mostra a Fig. 13. A Fig. 14 mostra a modificação da morfologia do polipropileno após a incorporação de 9% de atapulgita. Verificou-se uma diminuição significativa nos tamanhos dos esferulitos em comparação com o polipropileno puro obtido sob as mesmas condições (Fig. 15). Isto é típico da adição de agentes nucleantes a polímeros

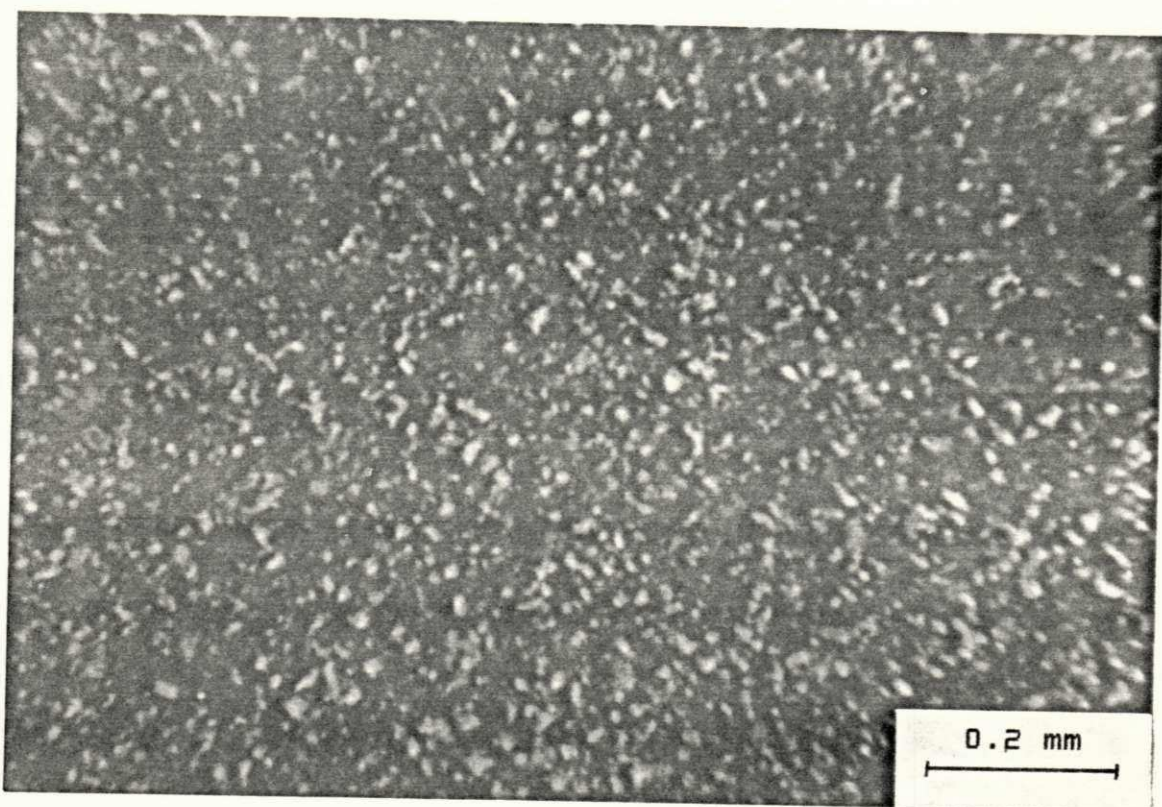


Fig. 14. Microscopia ótica de luz polarizada do polipropileno com 9% de atapulgita.

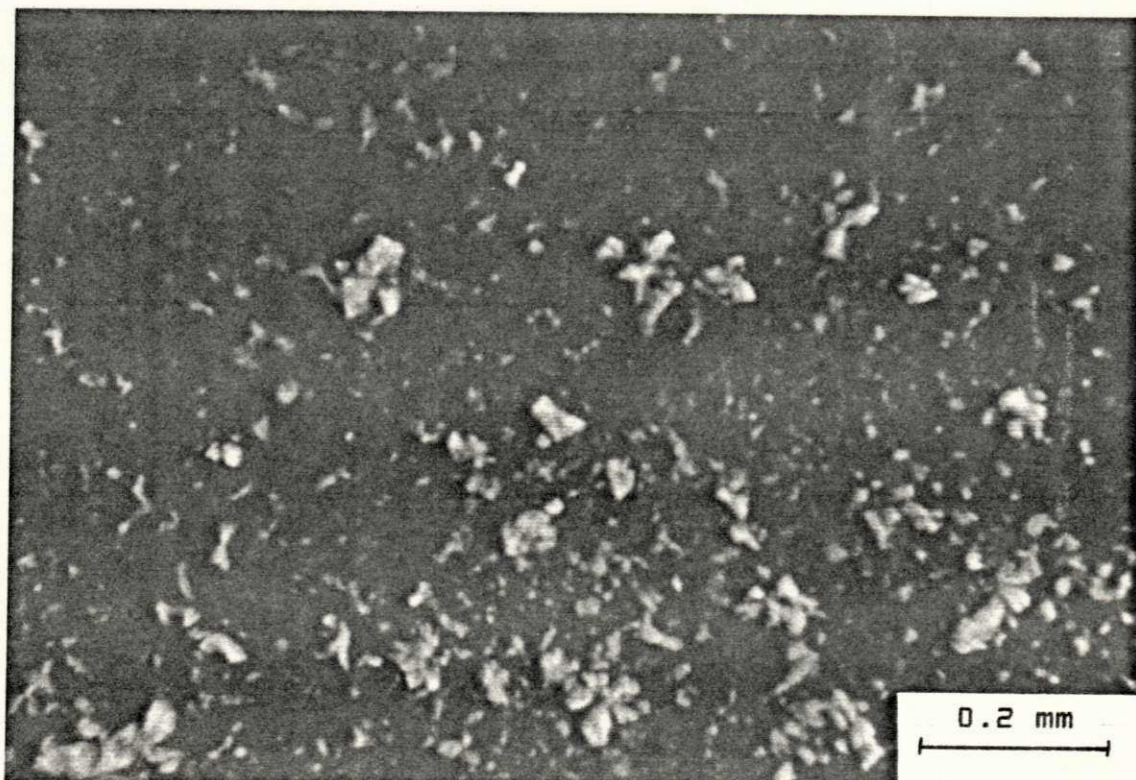


Fig. 15 Microscopia ótica de luz polarizada do polipropileno puro.

cristalizáveis (Rodrigues, 1984). A grande quantidade de partículas de carga presentes limitaram o crescimento e aumentaram a quantidade de esferulitos, ou seja, a taxa de nucleação parece ter sido maior que a taxa de crescimento cristalino. A compatibilidade relativamente boa apresentada não foi suficiente para se ter altos índices de reforço (Fig. 10) pelos motivos já apresentados e discutidos. Acredita-se que a realização da mixagem dos componentes em equipamentos mais eficientes como extrusoras e misturadores de rolos, que promovem uma melhor dispersão das partículas com separação dos feixes de fibras, deverá resultar em propriedades significativamente melhores. A aplicação de agentes de acoplagem poderá também dar bons resultados pois além de melhorar ainda mais a adesão melhoraria a dispersão. Acosta et al. (1986c) observaram que a sepiolita, argilomineral do mesmo grupo da atapulgita, também é um nucleante heterogêneo ao polipropileno, aumentando o grau de cristalinidade da matriz. Este fato também foi observado por Morales & White (1988) neste mesmo sistema moldado por injeção.

5.3.3. DUREZA

A Fig. 16 mostra que a elevação na dureza dos compósitos com fibra de vidro e atapulgita é proporcional ao teor de carga incorporada. Isto pode ser atribuído a maior dureza das cargas em relação ao polipropileno, dificultando a penetração da agulha do durômetro. Outros fatores que podem ter contribuído são: aumento no grau de cristalinidade da matriz na presença destas cargas e aumento na temperatura de transição vítrea, o que

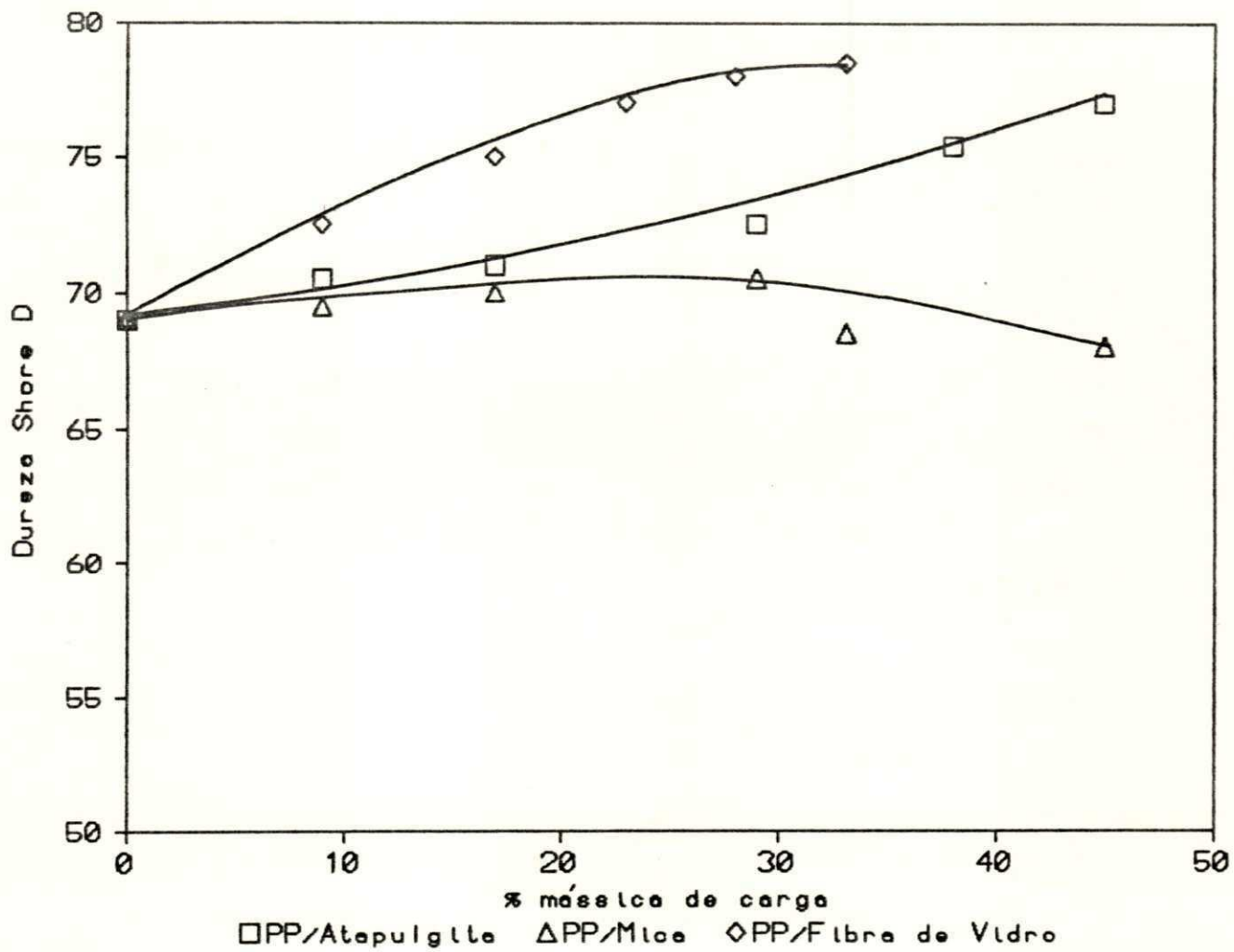


Fig. 16. Dureza de compósitos de polipropileno em função da concentração de carga.

aumenta a rigidez resultante da presença de partículas de carga, que ancoram as cadeias do polímero impedindo conformações mais flexíveis.

Vê-se na Fig. 16 que a adição de mica aumenta discretamente a dureza do material até um ponto máximo com posterior redução com aumento na concentração. As razões para isto podem ter sido a redução no grau de cristalinidade da matriz e a presença de um excessivo número de vazios que facilitam a penetração da agulha. Em baixas concentrações o fato de ser a mica mais dura do que o polímero parece ter sobreposto os fatores citados acima.

A maior adesão entre as fases de um compósito provoca um maior aumento na dureza, devido a redução no número de vazios. Isto foi observado por Manrich et al. (1988) quando estudaram compósitos de polipropileno com escamas de vidro com e sem tratamento superficial.

5.3.4. TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO

O efeito da concentração de atapulgita na temperatura de amolecimento Vicat dos compósitos está mostrada na Fig. 17. A Fig. 18 é um gráfico comparativo desta propriedades dos diversos materiais estudados a uma concentração de 29% de carga. Em relação a temperatura de amolecimento valem os mesmos argumentos relativos à dureza, pois nos dois casos trata-se de penetração de uma agulha em uma superfície.

Além dos argumentos citados com relação à dureza, tem-se o efeito da temperatura. Quando o material é aquecido ele expande devido ao aumento nas taxas de vibração dos átomos e nas distâncias interatômicas. No material composto a expansão da

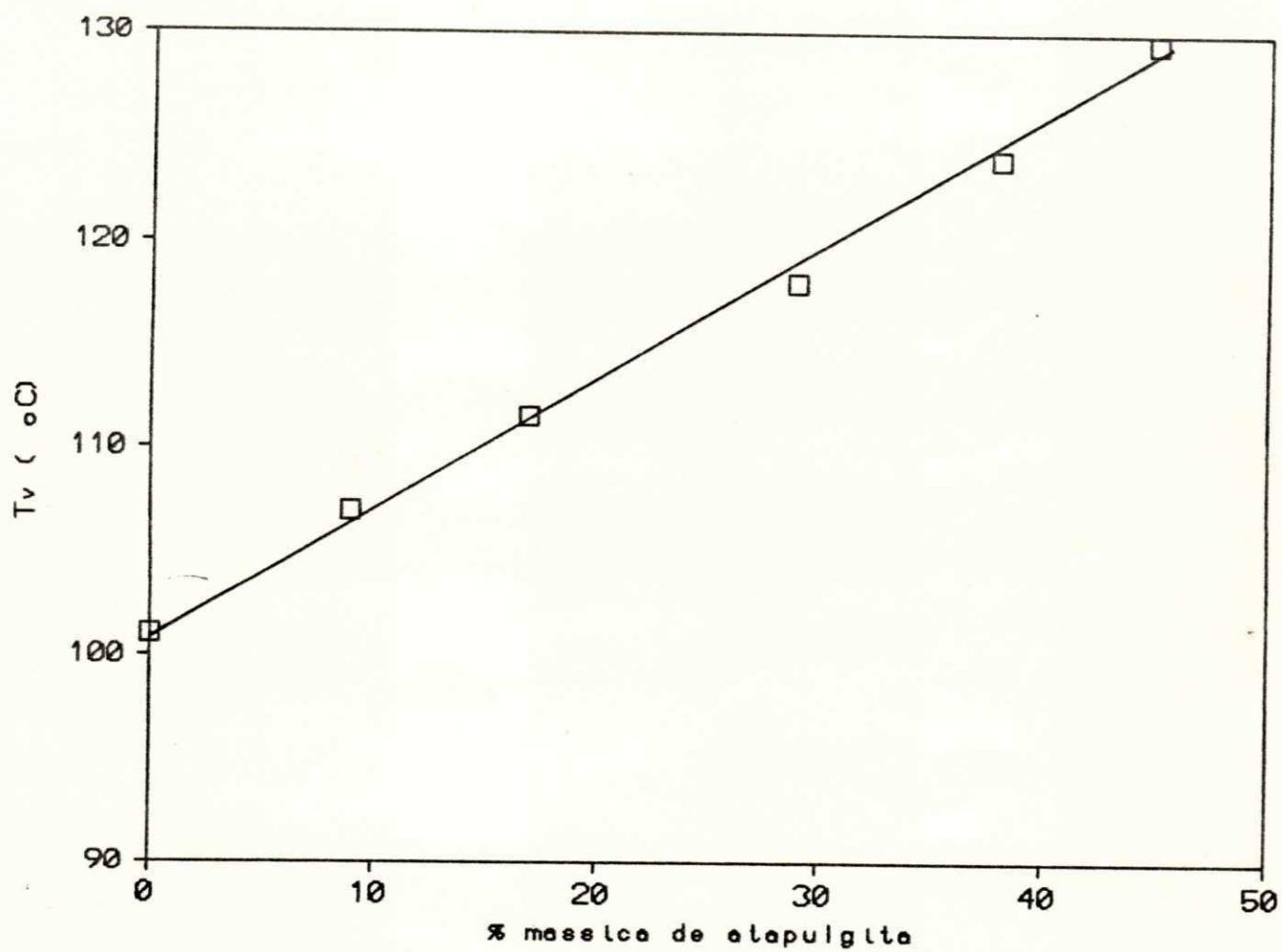


Fig. 17. Influência da concentração de atapulgita na temperatura de amolecimento dos compósitos.

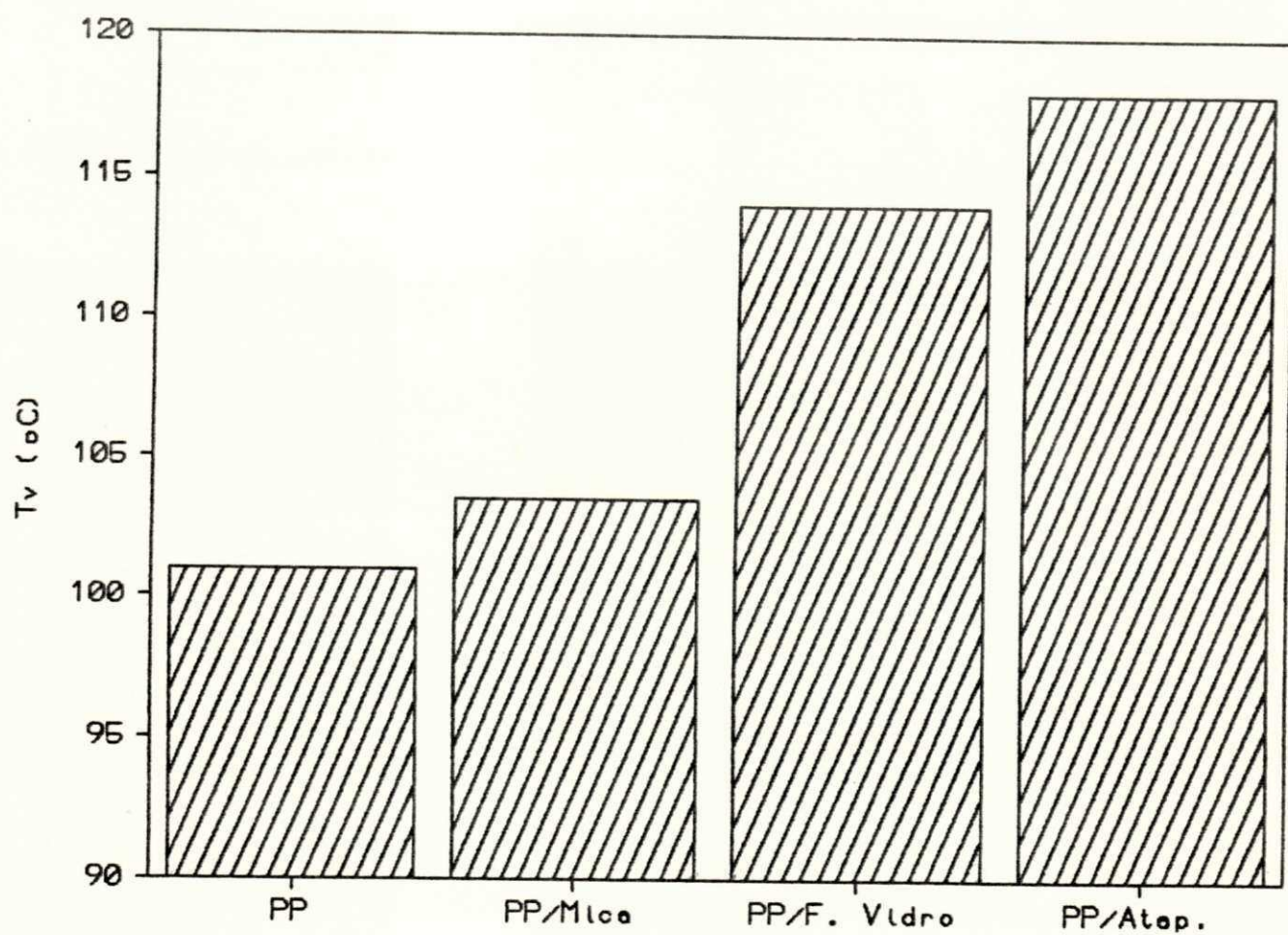


Fig. 18. Gráfico comparativo da temperatura de amolecimento do polipropileno e seus compósitos com 29% de carga.

matriz é reduzida pelas partículas de carga, que estabelecem tensões de compressão através da interface (Acosta et al., 1986b). O efeito final é o aumento na resistência à penetração devido à diminuição na fluência e, portanto, maior temperatura de amolecimento.

5.4. COMPOSTOS POLIPROPILENO/ATAPULGITA EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES

5.4.1. INFLUÊNCIA DA TAXA DE DEFORMAÇÃO

Em compostos de polipropileno com atapulgita estudou-se o efeito da taxa de deformação do ensaio de tração na resistência tênsil dos materiais. Aplicou-se taxas de 8, 50 e 400 mm/min.

Em todos os materiais estudados a resistência tênsil aumentou com a taxa de deformação, conforme mostra a Fig. 19. O perfil das curvas, no entanto, manteve-se aproximadamente o mesmo, sugerindo uma proporcionalidade entre a taxa de deformação e a resistência mecânica destes materiais. Esta dependência da resistência mecânica com a taxa de deformação é típica dos polímeros amorfos e parcialmente cristalinos acima da temperatura de transição vítrea. A baixas taxas de deformação o retículo emaranhado do polipropileno (sua fração amorfa) ao ser esticado tem tempo para se re-novelar, causando um esforço em sentido contrário ao de tração devido à relaxação de tensão que busca conformações mais estáveis, como a forma em novelo. Além disso, em baixas taxas o deslizamento entre macromoléculas adjacentes é substancialmente mais fácil, considerando a amplitude de vibração dos átomos e moléculas, diminuindo a tensão necessária para o escoamento.

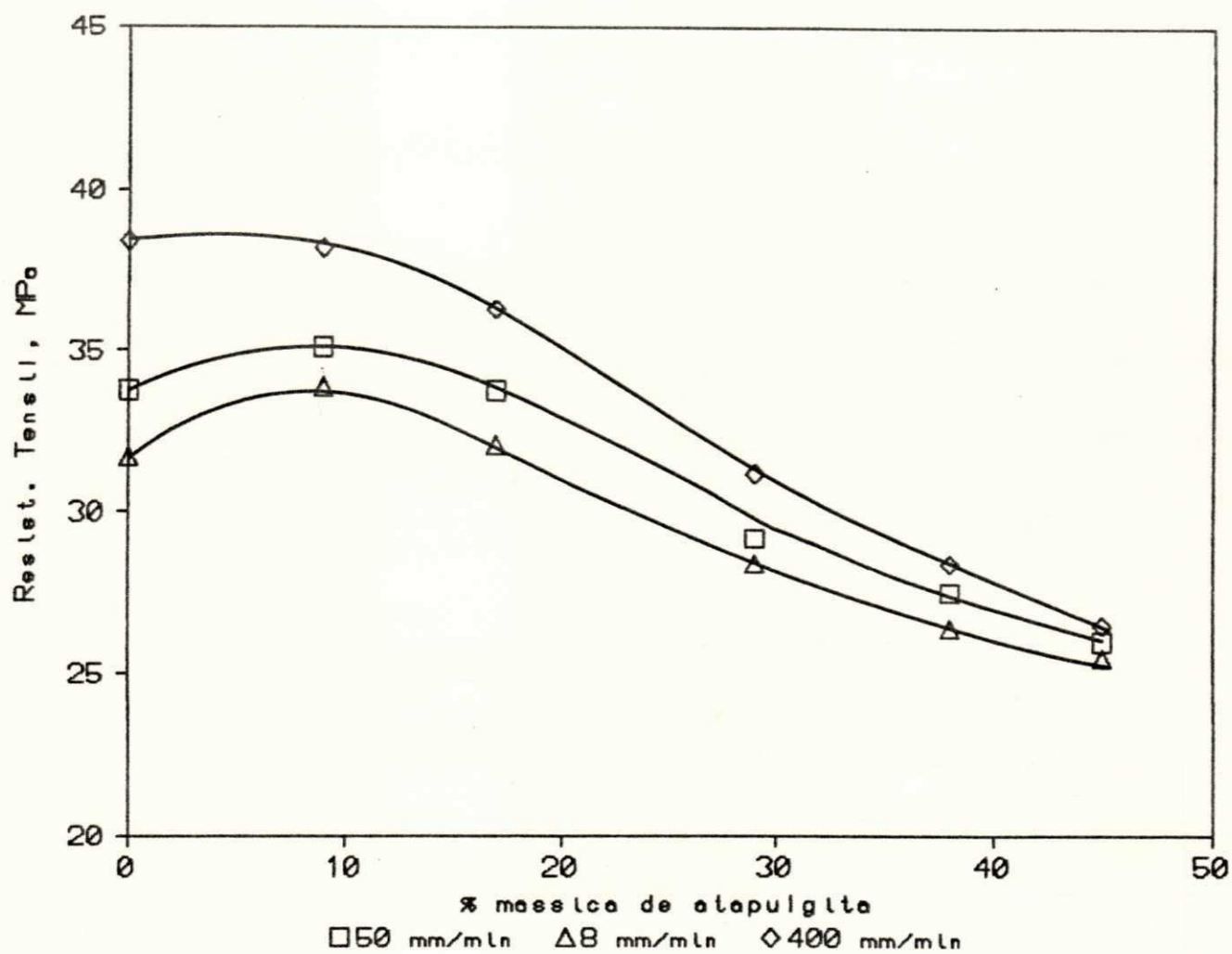


Fig. 19. Influência da taxa de deformação na resistência tênsil de compósitos polipropileno/atapulgita.

mento e portanto reduzindo o módulo de elasticidade do material. Sob taxas de deformação elevadas as cadeias permanecem emaranhadas pois diminui a probabilidade do deslizamento das cadeias poliméricas. Dificultado o deslizamento, o retículo emaranhado tende a "segurar" as cadeias impedindo o escoamento, resultando assim em maior tensão de ruptura e tendência à fratura frágil. O efeito de relaxação de tensão é menor quando a taxa é elevada, já que este fenômeno é diretamente proporcional ao tempo (Miller, 1981).

No caso dos compósitos observa-se na Fig. 19 que o efeito reforçador das cargas é mais acentuado em baixas taxas de deformação, embora a diferença diminua com o aumento da concentração de carga no material. Isto é atribuído ao impedimento de relaxação de tensão e dificuldade no deslizamento das moléculas do polipropileno causados pela presença de partículas de carga, que ancoram as cadeias poliméricas impossibilitando o re-enrolamento das mesmas. A presença de partículas de carga tende a concentrar tensões caso o reforçamento não seja perfeito. É provável que este tenha sido o motivo da queda de resistência também para baixos teores de carga verificados quando a taxa de deformação aplicada foi de 400 mm/min. Como as propriedades viscoelásticas são mais influentes em polímeros amorfos do que em cristalinos, pois são fenômenos referentes à fração amorfa, e como a adição de atapulgita parece aumentar o grau de cristalinidade da matriz, a dependência da resistência mecânica com a taxa de deformação diminuiu com o aumento da concentração de carga, chegando a valores bastante próximos na concentração máxima utilizada de 45%. A Fig. 20 mostra a resistência relativa

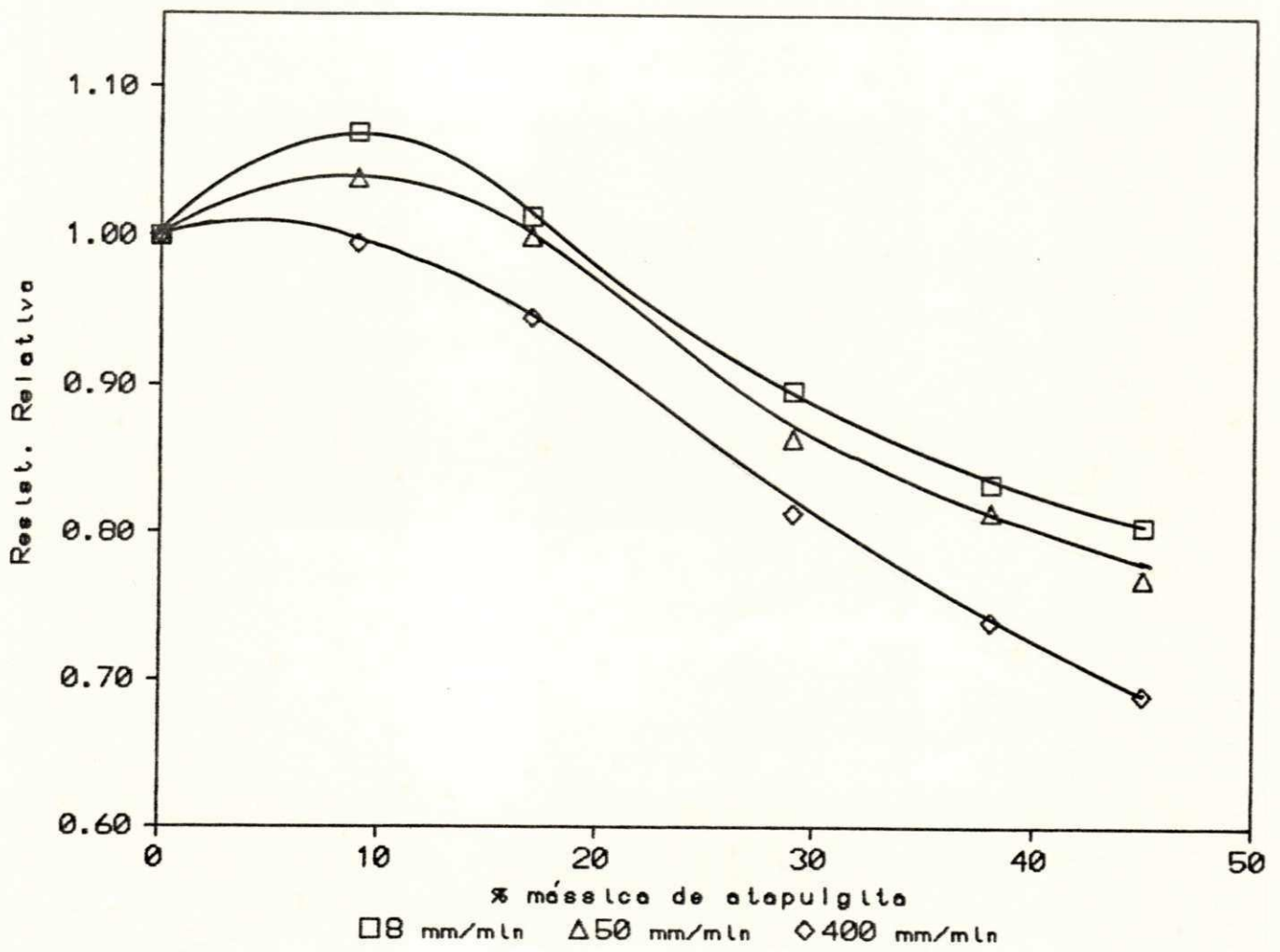


Fig. 20. Resistência relativa em diversas taxas de deformação.

(resistência do compósito/resistência do polipropileno) destes materiais, ilustrando melhor os argumentos acima.

A medida que a taxa de deformação aumenta tem-se uma semelhança maior com o ensaio de impacto, que aplica velocidade de cerca de 200.000 mm/min na ruptura de um corpo de prova. No caso de baixas taxas de deformação, aproxima-se de um ensaio de fluência onde, à temperatura ambiente, a deformação sob carga constante é de poucos milímetros por dia. Com base no exposto acima e considerando os resultados obtidos, sugere-se que a resistência ao impacto de compósitos de polipropileno com atapulgita diminui com a incorporação desta carga, seguindo a regra básica de que cargas rígidas em matriz dúctil diminuem a tenacidade do material (Manson & Sperling, 1976). Sugere-se também que a resistência a fluência do polipropileno aumenta com a introdução de atapulgita, pois os compósitos de cargas rígidas e matriz dúctil apresentam maior estabilidade dimensional do que a matriz pura.

O aumento na resistência à tração com a taxa de deformação (também chamada taxa de carregamento) em compósitos também foi observada por Faulkner & Schmidt (1977) estudando compósitos de polipropileno com esferas de vidro e por Sumita et al. (1983) em compósitos de polipropileno com sílica e esferas de vidro.

5.4.2. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE COMPOSIÇÃO E MOLDAGEM

Foram feitas composição e moldagem dos compósitos de polipropileno com atapulgita em temperaturas de 180, 200 e 220 °C.

Os resultados de resistência à tração em função da composição (Fig. 21) mostram uma melhoria não muito acentuada na resistência dos materiais com o aumento da temperatura de composição e de moldagem, mantendo-se aproximadamente o mesmo perfil das curvas. A viscosidade do polímero diminui com o aumento da temperatura (Tobolsky & Mark, 1971), o que facilita a melhor dispersão das partículas de carga, melhorando também o envolvimento das mesmas pelas moléculas do polímero. Este efeito, no entanto, parece não ter sido suficiente para a separação adequada dos feixes de fibras e eliminação completa dos vazios existentes, haja visto os resultados relativamente modestos alcançados na resistência tênsil. O próprio processo de mistura empregado pode ter contribuído para que a elevação da temperatura (diminuição da viscosidade) não surtisse grandes efeitos.

Observa-se também na Fig. 21 uma pequena redução na resistência do polipropileno puro com o aumento da temperatura de moldagem, que pode ser atribuído a um menor grau de cristalinidade alcançado (54,3% para moldagem a 180 °C, 53,4% a 200 °C e 52,1% a 220 °C), já que o resfriamento a partir de uma temperatura mais alta submeteu o produto moldado a um maior gradiente térmico, aumentando a velocidade de resfriamento e, portanto, diminuindo o grau de cristalinidade. Além disso, quanto maior a temperatura em que o material está submetido no estado fundido, maior a destruição de domínios existentes que atuam como nucleantes, auxiliando a cristalização (Baijal, 1982). Estes efeitos também ocorreram nos compósitos (ver Tabelas 6 e 7) mas devem ter sido sobrepostos pela melhor dispersão conseguida com o aumento da temperatura já que a resistência mecânica aumentou

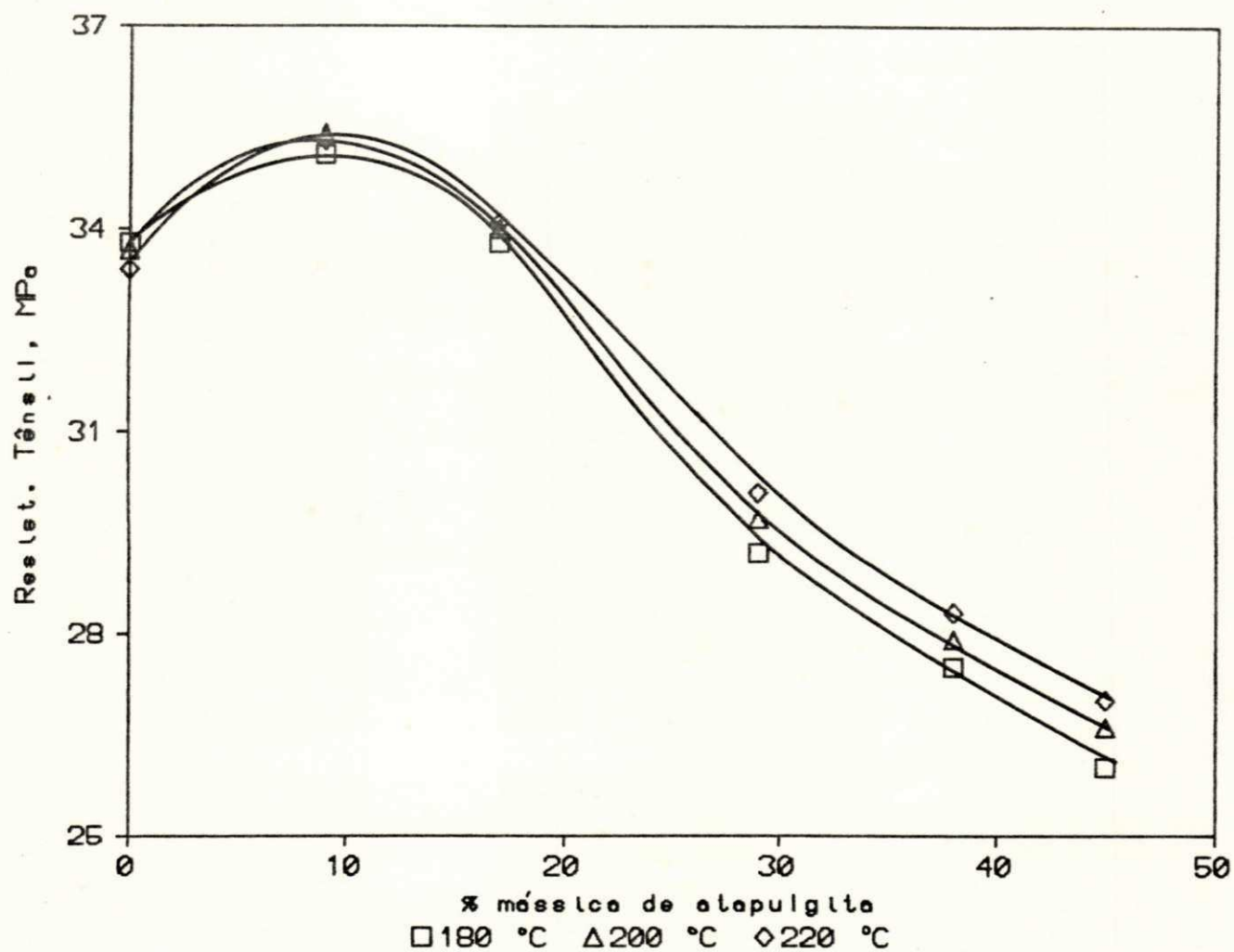


Fig. 21. Influência da temperatura de composição e moldagem na resistência tênsil de compósitos polipropilieno/ atapulgita.

com a temperatura de moldagem.

As Fig. 22 e 23 mostram respectivamente a influência da temperatura de moldagem na dureza e temperatura de amolecimento dos materiais e estão de acordo com os argumentos acima, ou seja, estas propriedades aumentam com a temperatura de composição e moldagem nos compósitos devido a uma melhor dispersão dos componentes e diminuem no polipropileno puro devido a uma redução no seu grau de cristalinidade.

5.4.3. INFLUÊNCIA DE TRATAMENTO COM HCl E ADIÇÃO DE PVA1

As Fig. 24-27 mostram as propriedades dos compósitos de polipropileno com atapulgita tratada com ácido clorídrico e dos compósitos com matriz modificada com álcool polivinílico (PVA1) de modo a se ter 95% de polipropileno (PP) e 5% de PVA1.

Assim como outras argilas, o argilomineral atapulgita tem a capacidade de descolorizar óleos vegetais, minerais e animais através do mecanismo de adsorção. Este poder descolorizante da atapulgita pode ser aumentado, dentre outros meios, por extrusão sob alta pressão e baixa umidade, que promove a separação das fibras, por tratamento térmico ou por ativação com ácidos fortes como o sulfúrico ou o clorídrico (Grim, 1962). A ativação ácida remove álcalis e cálcio, reduzindo teores de magnésio, ferro e alumínio na argila. O efeito final é o aumento na área específica resultante do aumento no tamanho dos poros da estrutura (Grim, 1962).

Com base neste princípio realizou-se o tratamento com HCl descrito na secção Métodos na expectativa de que houvesse

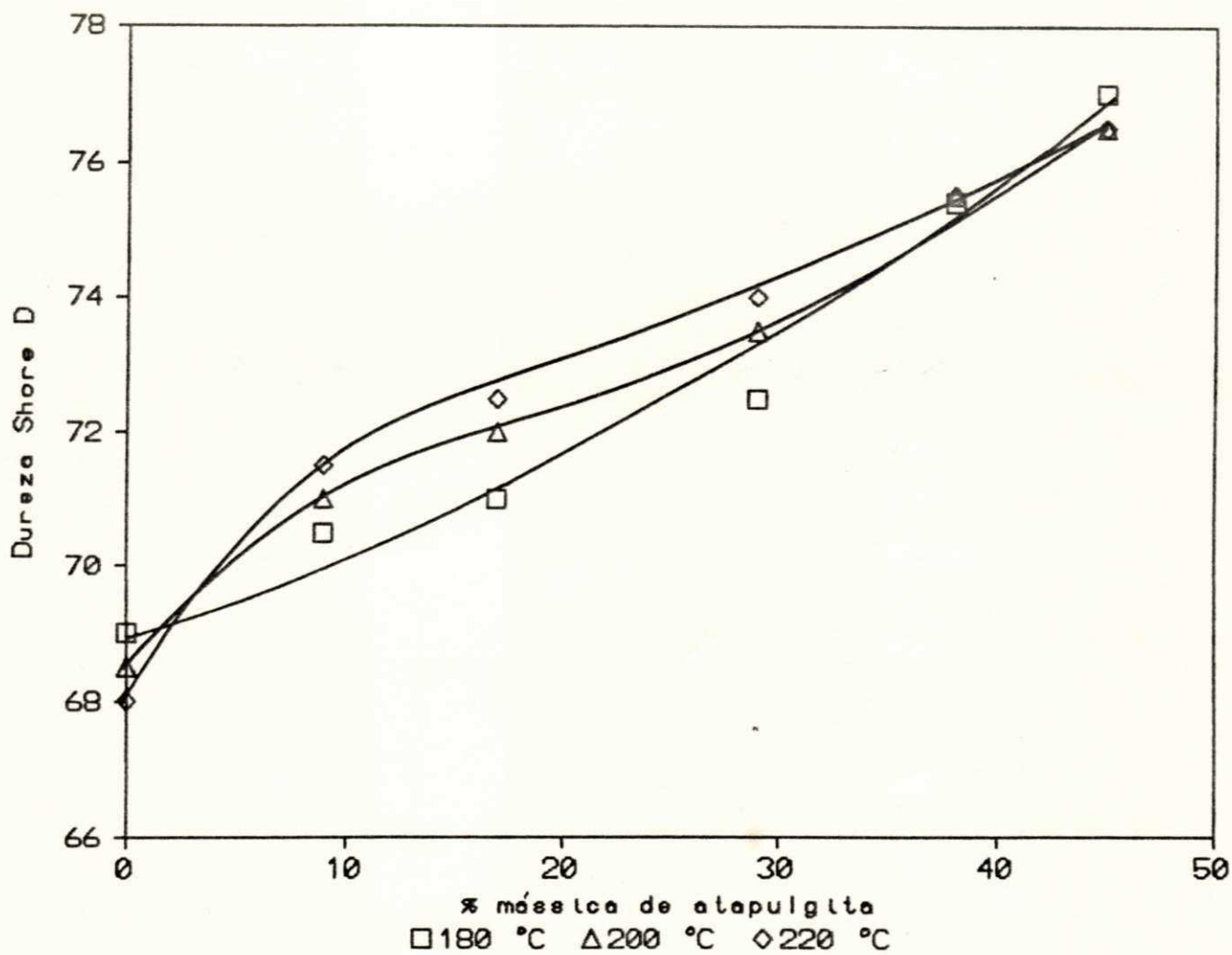


Fig. 22. Influência da temperatura de composição e moldagem na dureza de compósitos polipropileno/atapulgita.

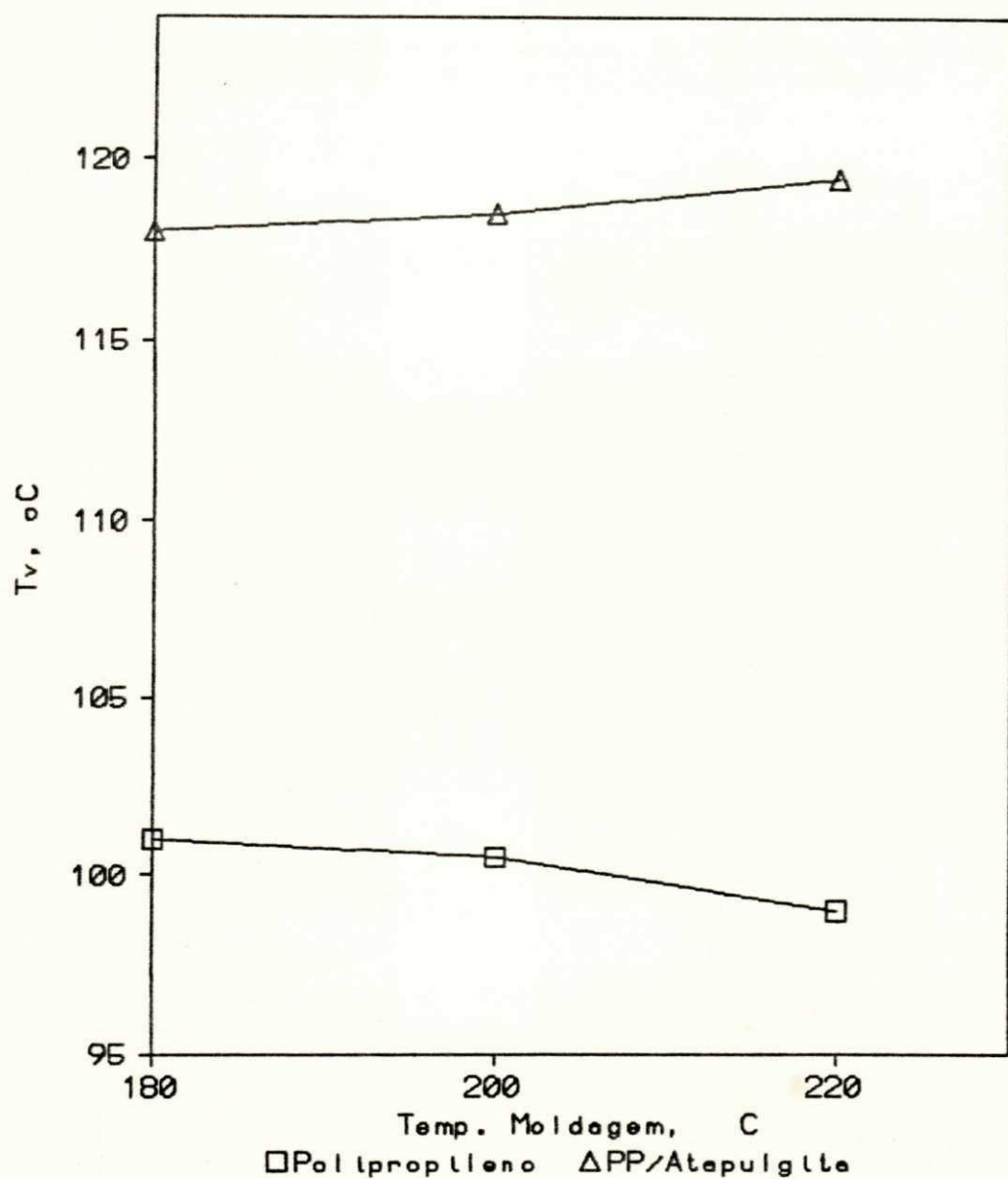


Fig. 23. Influência da temperatura de composição e moldagem na temperatura de amolecimento de compósitos com 29% de atapulgita.

maior adsorção e difusão das moléculas do polipropileno na estrutura da atapulgita. A análise química efetuada na atapulgita antes e após o tratamento mostrou que de fato o ácido clorídrico reduziu os teores dos elementos citados acima (ver Tabela 8). Os resultados de resistência tênsil apresentados (Fig. 24) indicam que maior adsorção pode ter ocorrido já que verificou-se aumento na resistência à tração dos compósitos em relação ao material não modificado. Postula-se que este efeito tenha sido devido ao "agarramento" mecânico conseguido com a difusão e/ou aumento na área de contato entre o polímero e a carga, como resultado da maior área específica desta (a ativação ácida empregada aumentou a área específica de $1,830 \text{ m}^2/\text{g}$ para a argila não tratada para $5,120 \text{ m}^2/\text{g}$ após o tratamento. Com isto melhorou-se o nível de reforçamento, conseguindo-se aumento na resistência tênsil com até cerca de 20% de carga incorporada.

Aumentou-se também a temperatura de amolecimento Vicat (Fig. 25) e dureza (Fig. 26) dos compósitos devido a maior área de contato entre os componentes aliado ao fato de que a possível difusão das macromoléculas na estrutura da argila possibilita uma exposição mais direta das partículas de carga ao penetrador durante os ensaios.

A Fig. 27 mostra que o g_c^* diminuiu quando se utilizou a argila tratada com HCl. Este fato pode ser explicado com base na dificuldade de ordenação em forma cristalina das moléculas de polímero no interior das partículas de carga. A fração cristalizável da matriz fica restrita apenas ao material entre partículas adjacentes de atapulgita (que, devido à difusão, é menor do que nos compósitos com a atapulgita não tratada) e diminui a medida

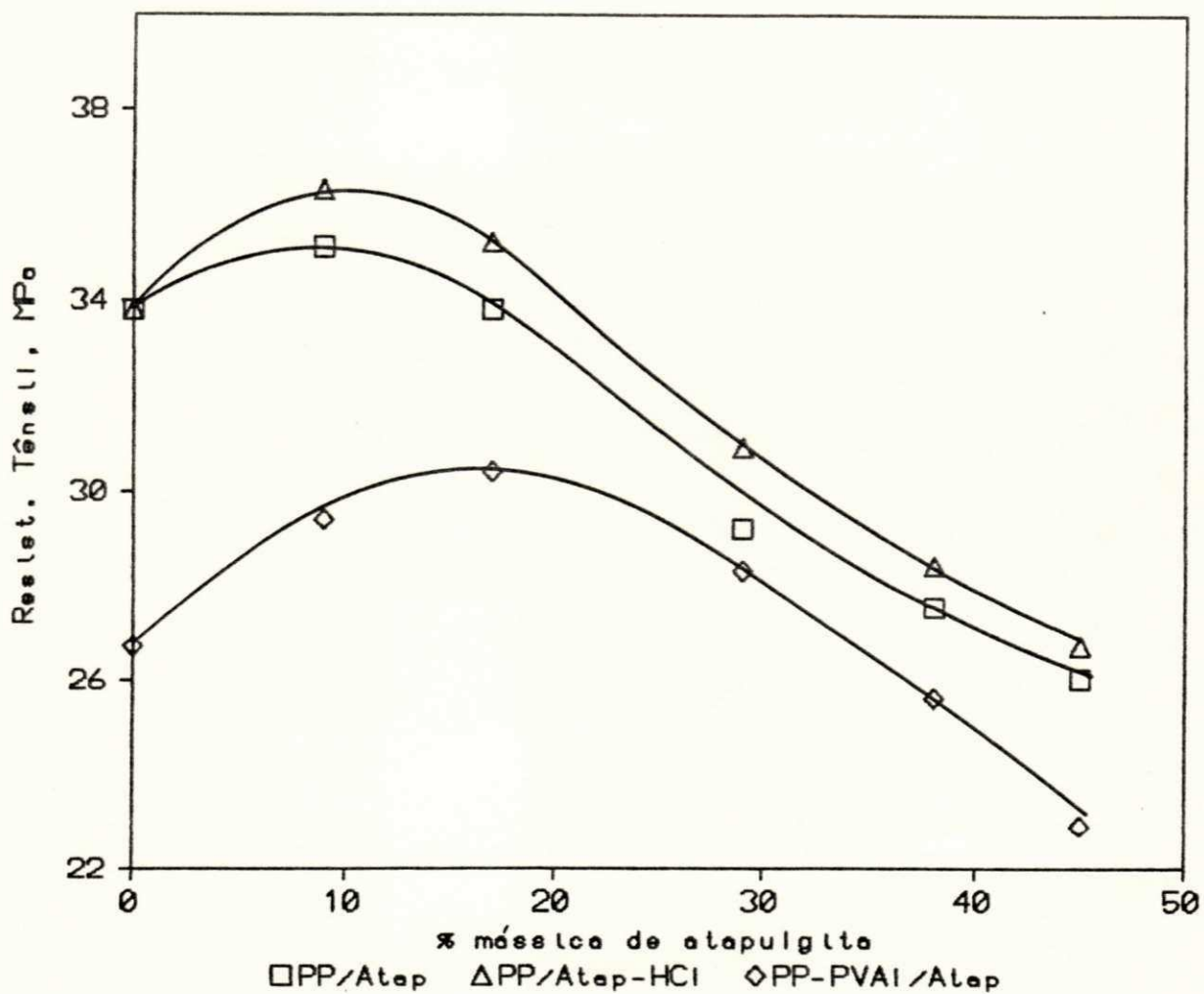


Fig. 24. Influência do tratamento com HCl e adição de PVAI na resistência tênsil de compósitos polipropileno/atapulgita.

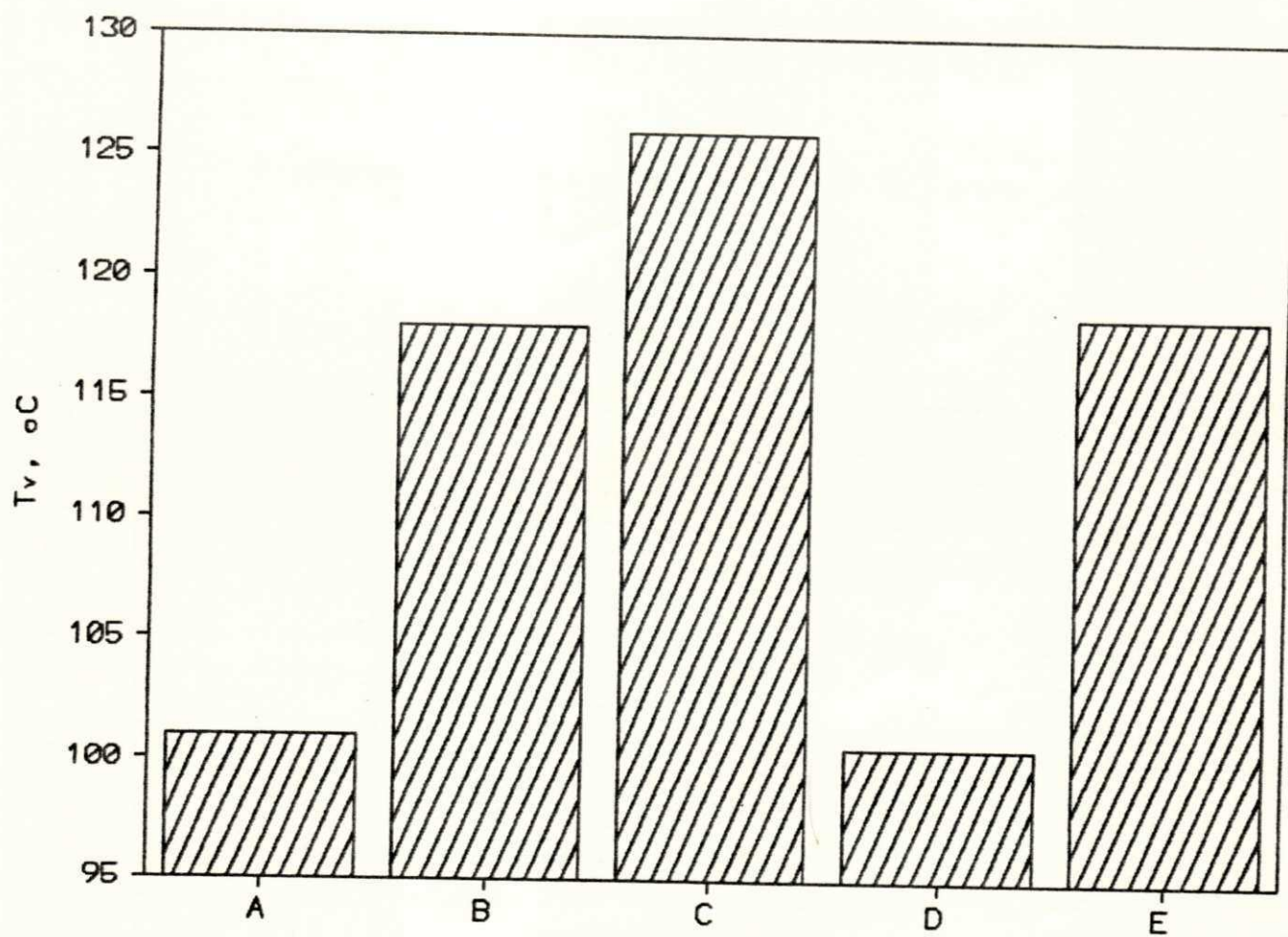


Fig. 25. Influência da ativação ácida e adição de PVA1 na temperatura de amolecimento. A: PP; B: PP/atapulgita (29%); C: PP/atapulgita ativada (29%); D: PP-PVA1; E: PP-PVA1/atapulgita (29%).

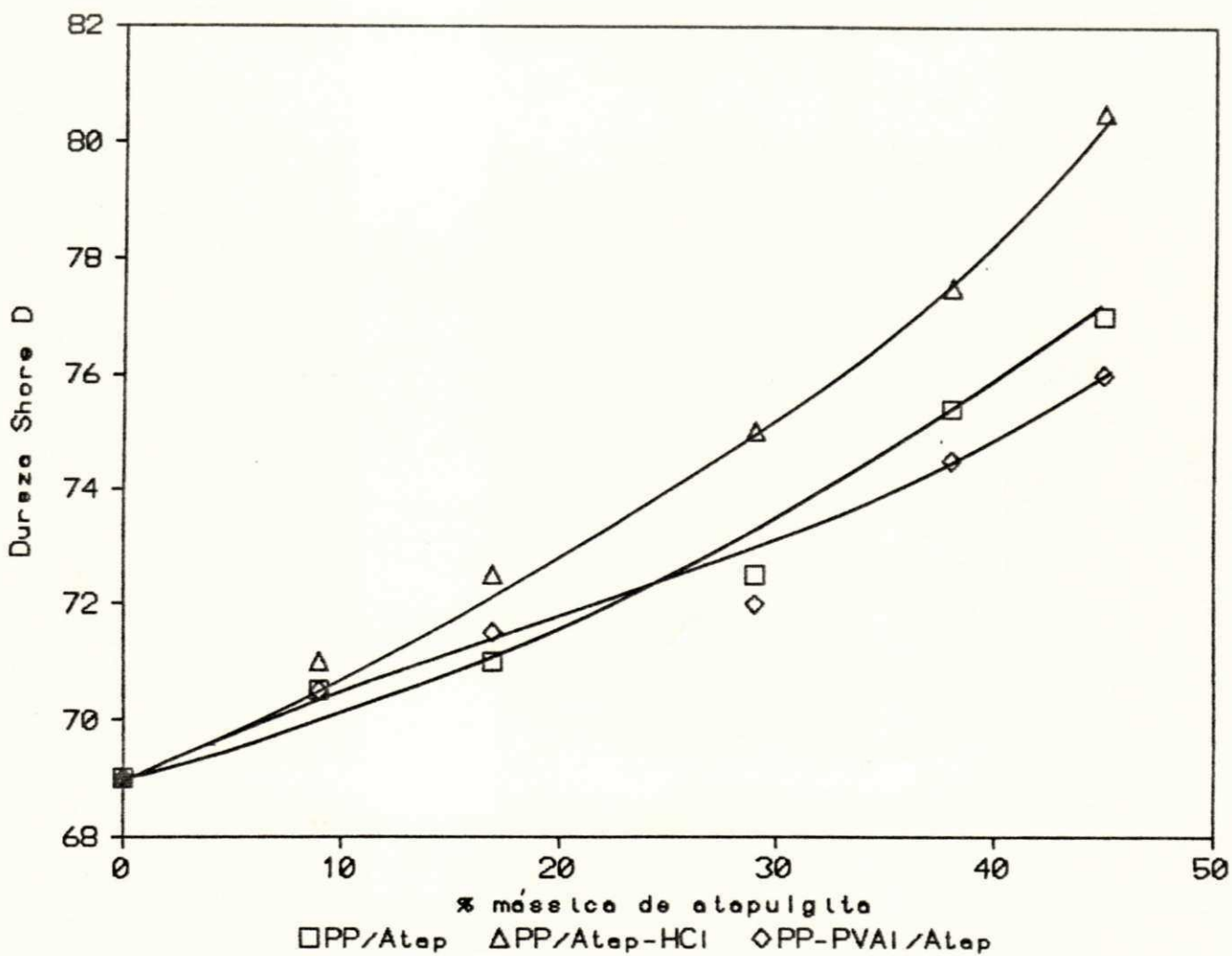


Fig. 26. Influência da ativação ácida e adição de PVAI na dureza de compósitos PP/atapulgita.

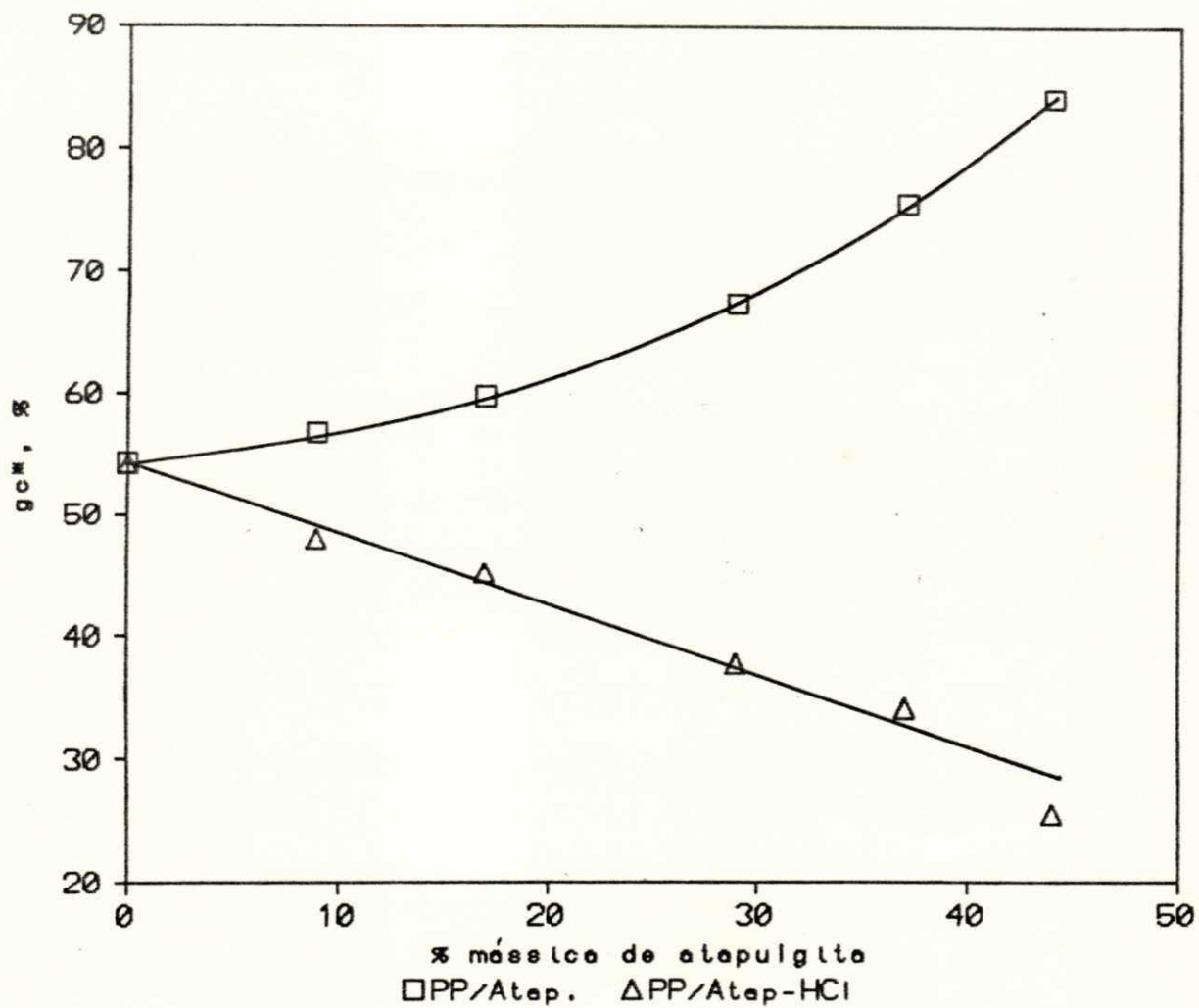


Fig. 27. Influência da ativação ácida da atapulgita no gc*.

em que aumenta a fração de carga no compósito. Esta redução no g_c^* pode ter contribuído para uma limitação no aumento das propriedades do material com o tratamento.

As Fig. 24-26 também mostram a influência da adição de PVA1 ao sistema. Verifica-se uma queda significativa na resistência tênsil do material PP/PVA1 (uma blenda mecânica), provavelmente devido à falta de compatibilidade e miscibilidade entre estes componentes. A natureza polar do PVA1 (devido ao grupo lateral -OH) e apolar do polipropileno geram segregação de fase que provoca queda na resistência mecânica mesmo com baixos teores de um dos componentes. A insolubilidade entre as fases não permitiu a desejável mistura a nível molecular. Com o adicionamento de atapulgita ao sistema conseguiu-se um nível de reforçamento bem mais acentuado, aumentando-se a resistência à tração com até pouco mais de 30% de carga adicionada. Sendo o PVA1 polar e hidrofílico, ocorreu um molhamento mais eficiente deste nas partículas de atapulgita. Provavelmente, por uma afinidade química maior, os grupos polares OH de sua estrutura voltaram-se preferencialmente para as partículas de carga mantendo ligações fortes por pontes de hidrogênio, enquanto as demais unidades interagiu com grupos afins do polipropileno por ligações secundárias mais fracas. Em altas concentrações de carga a quantidade de PVA1 tornou-se insuficiente para o envolvimento satisfatório das partículas, provocando a queda na resistência. A permanência de moléculas segregadas de PVA1 na matriz de polipropileno pode ter sido a causa da limitação na resistência mecânica, situando-se abaixo das propriedades dos compósitos PP/atapulgita, mesmo na concentração ótima de 15%. É de se esperar que em blendas com

teores mais elevados de PVA1, ou mesmo neste polímero puro, a atapulgita atue como uma carga reforçante.

Verifica-se nas Fig. 25 e 26 que a adição de PVA1 não provoca grandes alterações na dureza e temperatura de amolecimento, haja visto a pequena quantidade desta nova fase adicionada e baixa sensibilidade destas propriedades em blendas de baixa composição de um dos componentes. Não foi possível determinar o grau de cristalinidade pelo método empregado pois as duas fases poliméricas presentes apresentam características de cristalização variáveis. Caso se extrapolasse a equação 7 para 3 componentes, permaneceriam 2 incógnitas: a densidade da fase de polipropileno e a densidade da fase de álcool polivinílico.

5.5. COMPOSTOS DE POLIPROPILENO COM 29% DE ATAPULGITA

5.5.1. INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO

No polipropileno puro e em seus compostos com 29% de atapulgita aplicou-se resfriamento normal por convecção natural, por convecção forçada (ventilador), resfriamento brusco (água gelada) e resfriamento lento (na prensa). Os resultados estão mostrados nas Tabelas 11 e 12. *Do Apêndice II*

Nestas tabelas observa-se a variação do grau de cristalinidade do polipropileno e g_c^* com o método de resfriamento aplicado. Quando o resfriamento é muito rápido as grandes cadeias do polímero não tem tempo para se disporem de forma ordenada para formar um bom número de cristais. Os espaçamentos lamelares podem ser muito grandes pois as moléculas não tem mobilidade suficiente para a cristalização, tendendo, portanto, a solidifi-

carem com baixos graus de cristalinidade. A medida em que a taxa de resfriamento diminui permite-se um processo de cristalização mais eficiente, aumentando-se o grau de cristalinidade do material, assim como o tamanho dos cristais obtidos. Como se sabe (Baijal, 1982) em resfriamento muito lento ou isotérmico próximo à temperatura de fusão cristalina a taxa de crescimento dos esferulitos é maior do que a taxa de nucleação. Isto pode ser devido ao movimento térmico que destrói muitos núcleos formados, gerando-se cristais extremamente grandes.

A Fig. 28 mostra que em resfriamento lento o crescimento cristalino é maior, obtendo-se cristais grandes e uniformes. Em resfriamento normal (Fig. 15) tem-se uma ampla faixa de tamanhos dos esferulitos, enquanto que no material resfriado bruscamente (Fig. 29) tem-se a formação de pequenos cristais, haja visto o pouco tempo oferecido para a cristalização. A ação nucleante da atapulgita foi novamente verificada, com g_c^* maior que o grau de cristalinidade do polipropileno puro em todas as velocidades de resfriamento empregadas.

A resistência tênsil dos materiais analisados aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento (que significa maior grau de cristalinidade) em virtude de serem os polímeros cristalinos bem mais resistentes que seus semelhantes amorfos já que os cristais mantêm as moléculas adjacentes fortemente unidas. A queda na resistência das amostras resfriadas lentamente deve-se provavelmente ao fato de que esferulitos de grandes dimensões fragilizam o material pois atuam como cargas esféricas concentrando tensões nos pontos de contato, o que leva ao desenvolvi-

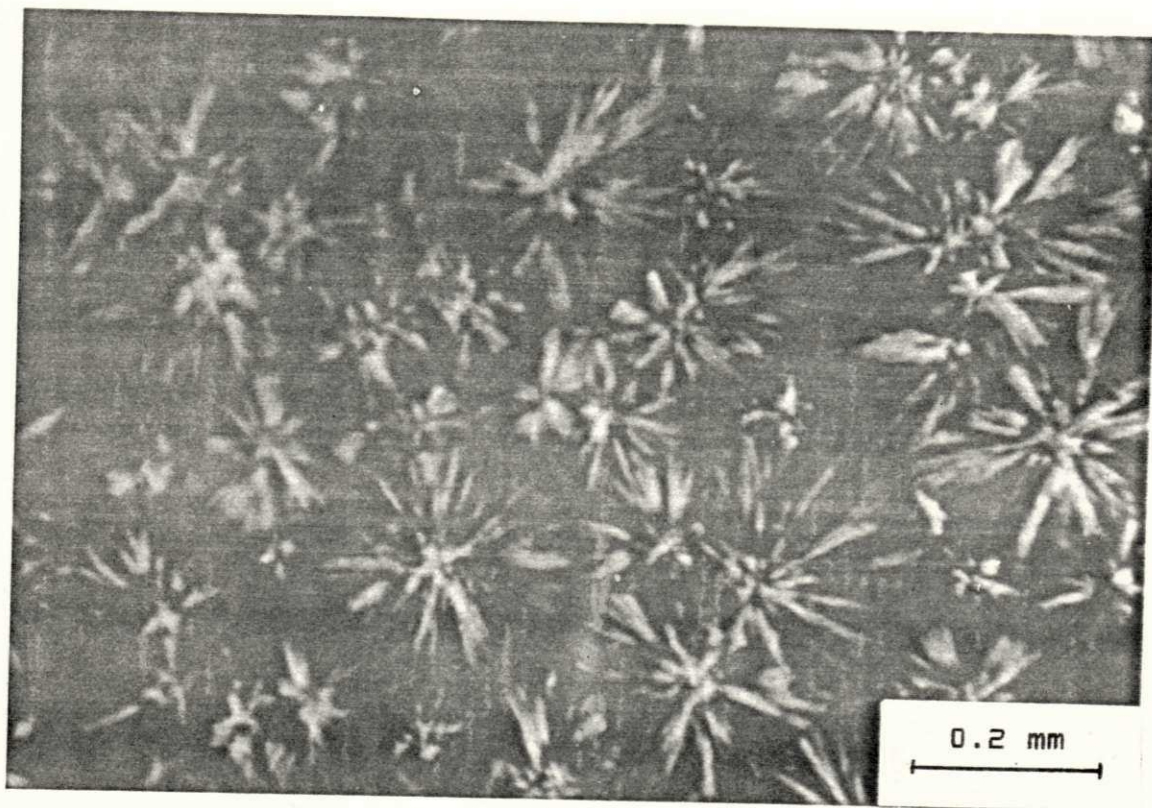


Fig. 28. Microscopia ótica de luz polarizada do polipropileno resfriado lentamente

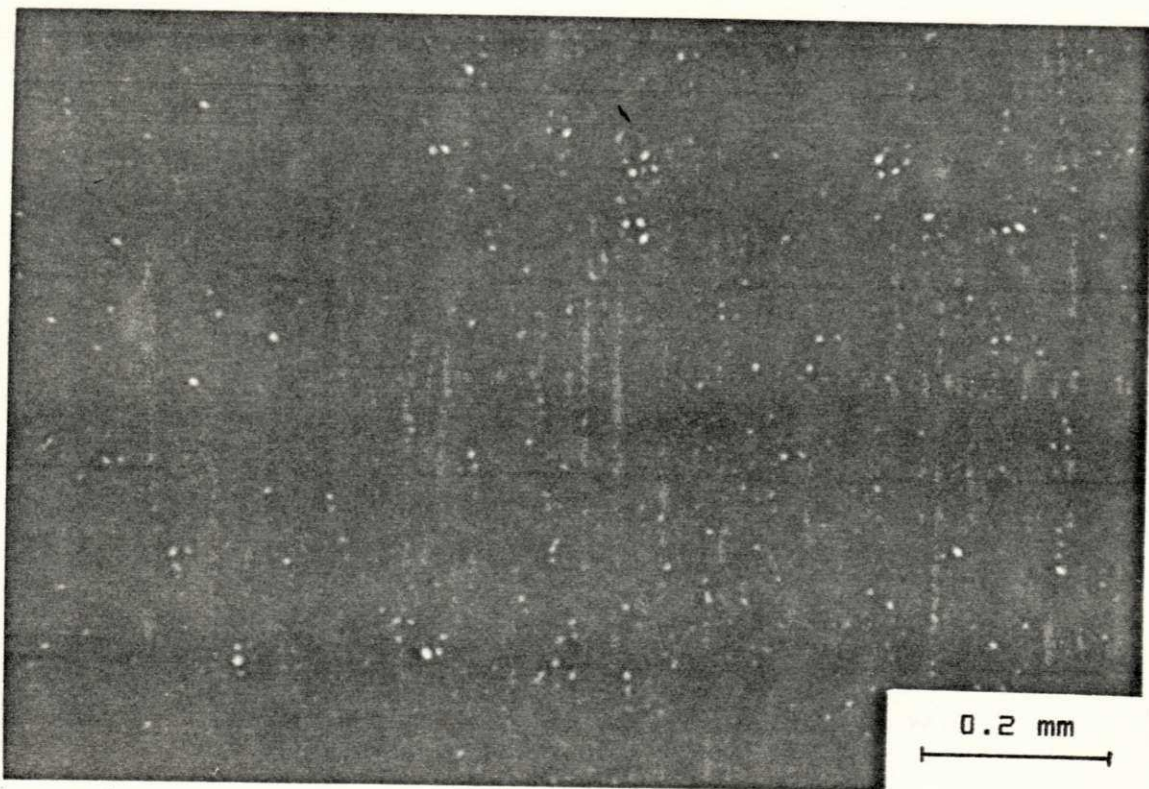


Fig. 29 Microscopia ótica de luz polarizada do polipropileno resfriado bruscamente.

mento de rachaduras ao longo dos seus contornos (Rodrigues, 1984). Nestes materiais, um pequeno número de moléculas que participam de mais de um esferulito, em virtude da menor área de contato entre estas unidades cristalinas, também pode ter contribuído para a diminuição na resistência mecânica. Observou-se o fenômeno do empescoçamento ("necking") nas amostras de polipropileno puro resfriadas rapidamente em água gelada, fato atribuído ao alinhamento das frações amorfas durante o ensaio.

As demais propriedades, dureza e temperatura de amolecimento Vicat, também estão mostradas nas Tabelas 11 e 12 e estão em concordância direta com o grau de cristalinidade (ou inversa com a taxa de resfriamento), isto é, materiais mais cristalinos são mais duros e mais estáveis termicamente.

Os resultados do grau de cristalinidade referentes ao polipropileno puro estão de acordo com os resultados obtidos por Harnisch & Muschik (1983) e por Hage Jr et al. (1988) em amostras resfriadas a 10 °C/min (taxa mais próxima do resfriamento normal deste trabalho). Estes encontraram, respectivamente, 54 e 52,5 %. Pequenas variações podem ser devido à diferentes tipos ("grades") utilizados, conforme o peso molecular, distribuição de peso molecular e relações de taticidade.

5.5.2. INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO DE RECOZIMENTO

Foram realizados tratamentos térmicos de recozimento ("annealing") no polipropileno puro e em seus compósitos com 29% de atapulgita a 60, 80 e 100 °C durante, para cada temperatura, 2, 4 e 6 h.

A Fig. 30 mostra a variação do g_c e g_c^* como função do tempo para cada temperatura de recozimento. O tratamento efetuado aumentou o grau de cristalinidade do polipropileno provavelmente como resultado da ordenação das frações amorfas deste material. A maior energia fornecida pelo tratamento térmico, permitiu maior difusão das moléculas de polipropileno até encontrar ordenações cristalinas, mais estáveis. As fases amorfas interlameres nos esferulitos também podem ter cristalizado. O recozimento aumenta a perfeição dos cristais pela difusão das vacâncias, geradas por extremidades de cadeias, das fases cristalinas para as amorfas (Petermann & Schultz, 1978).

Os resultados apresentados indicam que o recozimento em temperaturas muito elevadas, como 100 °C, não foi tão eficaz no polipropileno como a 60 °C. Este fato pode ser explicado em termos de energia das moléculas. Em temperaturas moderadas as moléculas do polímero adquirem mobilidade para poderem se agregar ordenadamente e a energia das ligações intermoleculares nos cristais supera a energia térmica fornecida. Por outro lado, em temperaturas de recozimento mais elevadas as moléculas também se ordenam, mas estes novos cristalitos são destruídos pela energia cinética das moléculas que pode ser maior do que a das ligações intermoleculares. Petermann & Schultz (1978) estudando o efeito do recozimento do polipropileno por difração de elétrons, difração de raios-X em pequeno ângulo e microscopia eletrônica de transmissão concluíram que em temperaturas mais baixas a ordenação conseguida é na forma micelar, enquanto que em temperaturas mais elevadas ocorre uma destruição das formas micelares existentes e formação de estruturas lamelares. Isto também pode ter

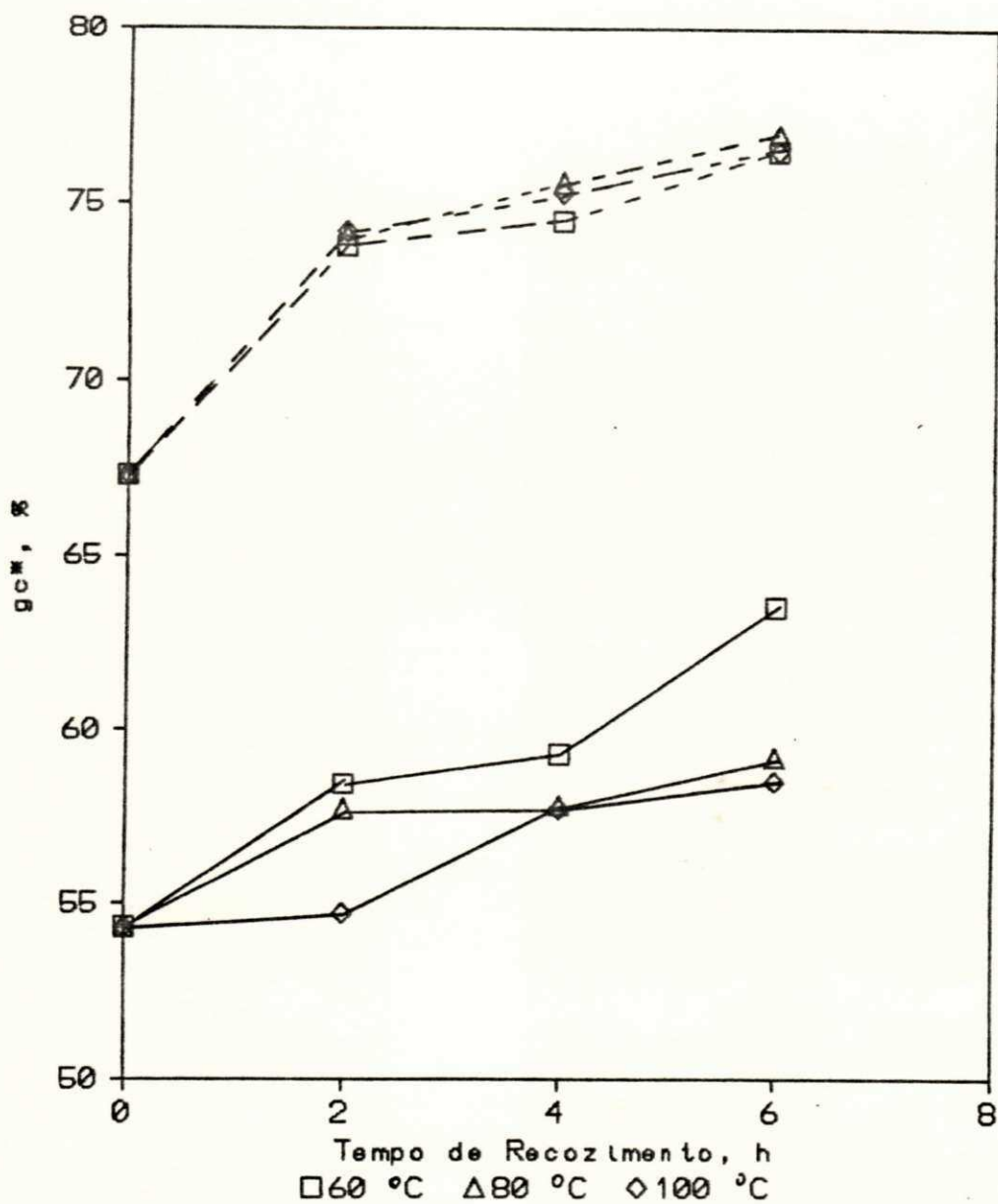


Fig. 30. Influência das condições de recozimento no g_c^* do polipropileno (linhas contínuas) e de seus compósitos com 29% de atapulgita (linhas tracejadas).

contribuído para uma limitação no aumento do grau de cristalinidade do polipropileno puro recozido a 100 °C.

No caso de compósitos a presença das partículas de carga diminui o movimento térmico das moléculas, só se conseguindo aumentos significativos no g_c^{**} em temperaturas um pouco maiores. O desenvolvimento de transcristalinidade nos compósitos também pode ter contribuído para um aumento no g_c^{**} , devido à maior adesão da atapulgita com os cristais de polipropileno, diminuindo o número de vazios existentes na região interfacial.

A variação das propriedades dos materiais em função das condições de recozimento estão mostradas nas Fig. 31-33. Verifica-se que o efeito do tratamento térmico nos compósitos parece ter sido maior do que no polipropileno puro, embora neste último o grau de cristalinidade tenha sido mais afetado. Isto pode ter sido consequência de que no polímero puro o único efeito significativo do recozimento é o aumento no grau de cristalinidade, enquanto nos compósitos o recozimento, além de aumentar g_c^{**} , melhora a adesão interfacial devido ao desenvolvimento de transcristalinidade e induz o alívio de tensões existentes entre as fases como consequência do resfriamento relativamente severo. Estes três fatores citados levam a melhorias nas propriedades de resistência à tração, dureza e temperatura de amolecimento Vicat, de modo que nos compósitos resultados superiores foram conseguidos a 100 °C, enquanto que no polipropileno puro a 60 °C (temperatura que resultou em maior aumento no grau de cristalinidade).

O tempo de recozimento também determina o nível de aumento no grau de cristalinidade do polipropileno e grau de

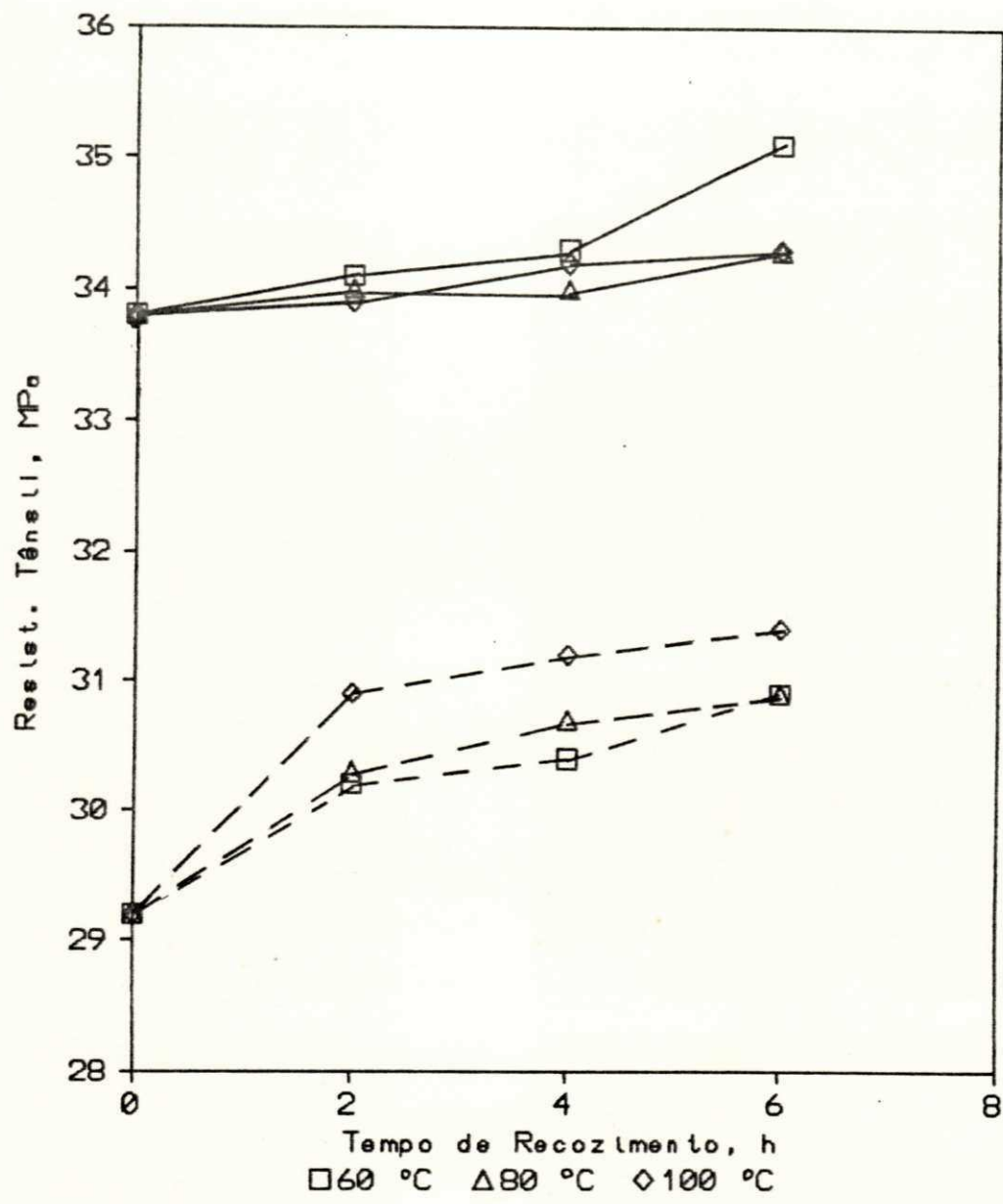


Fig. 31. Influência das condições de recozimento na resistência têsnil do polipropileno (linhas contínuas) e de seus compósitos com 29% de atapulgita (linhas tracejadas).

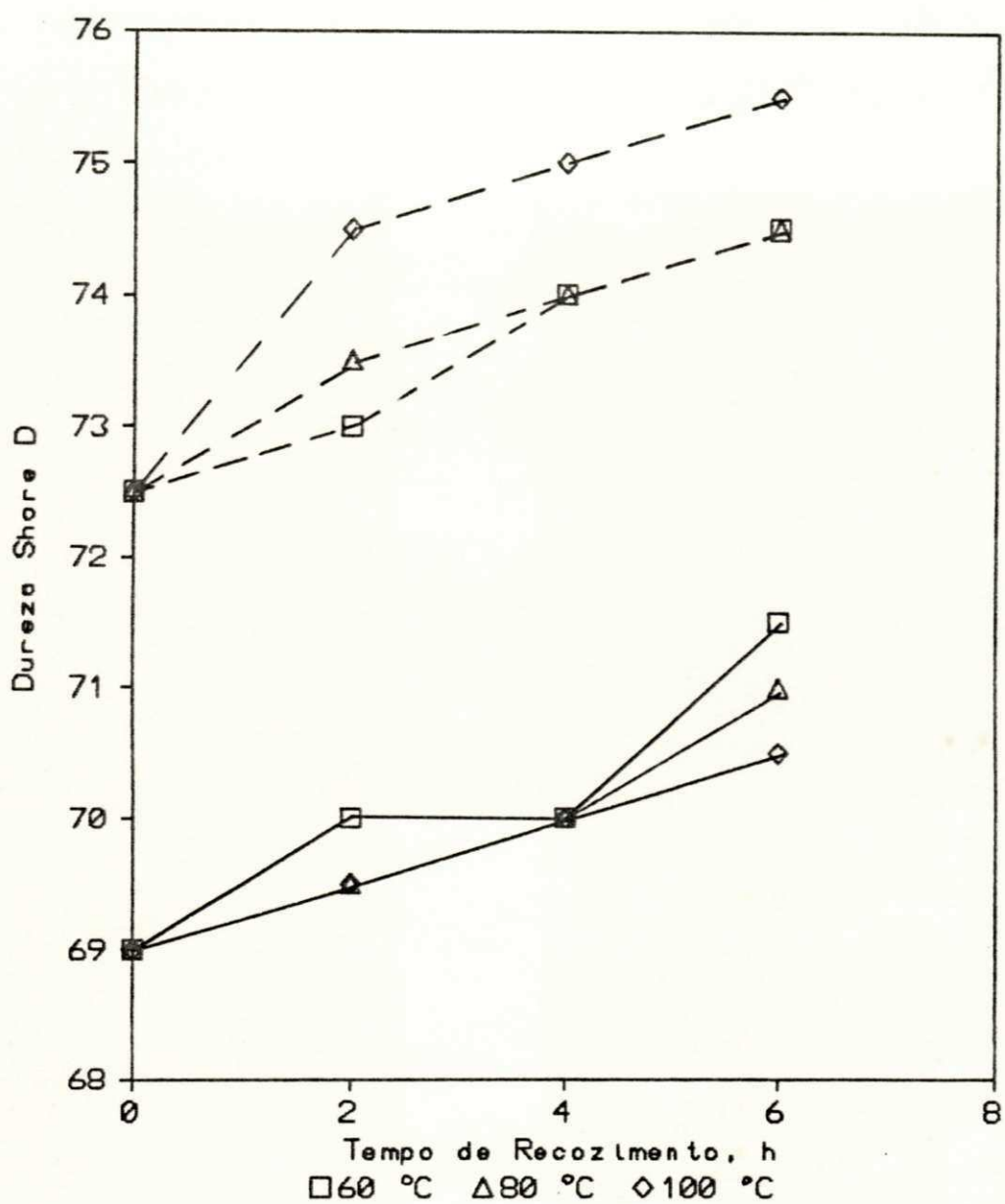


Fig. 32. Influência das condições de recozimento na dureza do polipropileno (linhas contínuas) e de seus compósitos com 29% de atapulgita (linhas tracejadas).

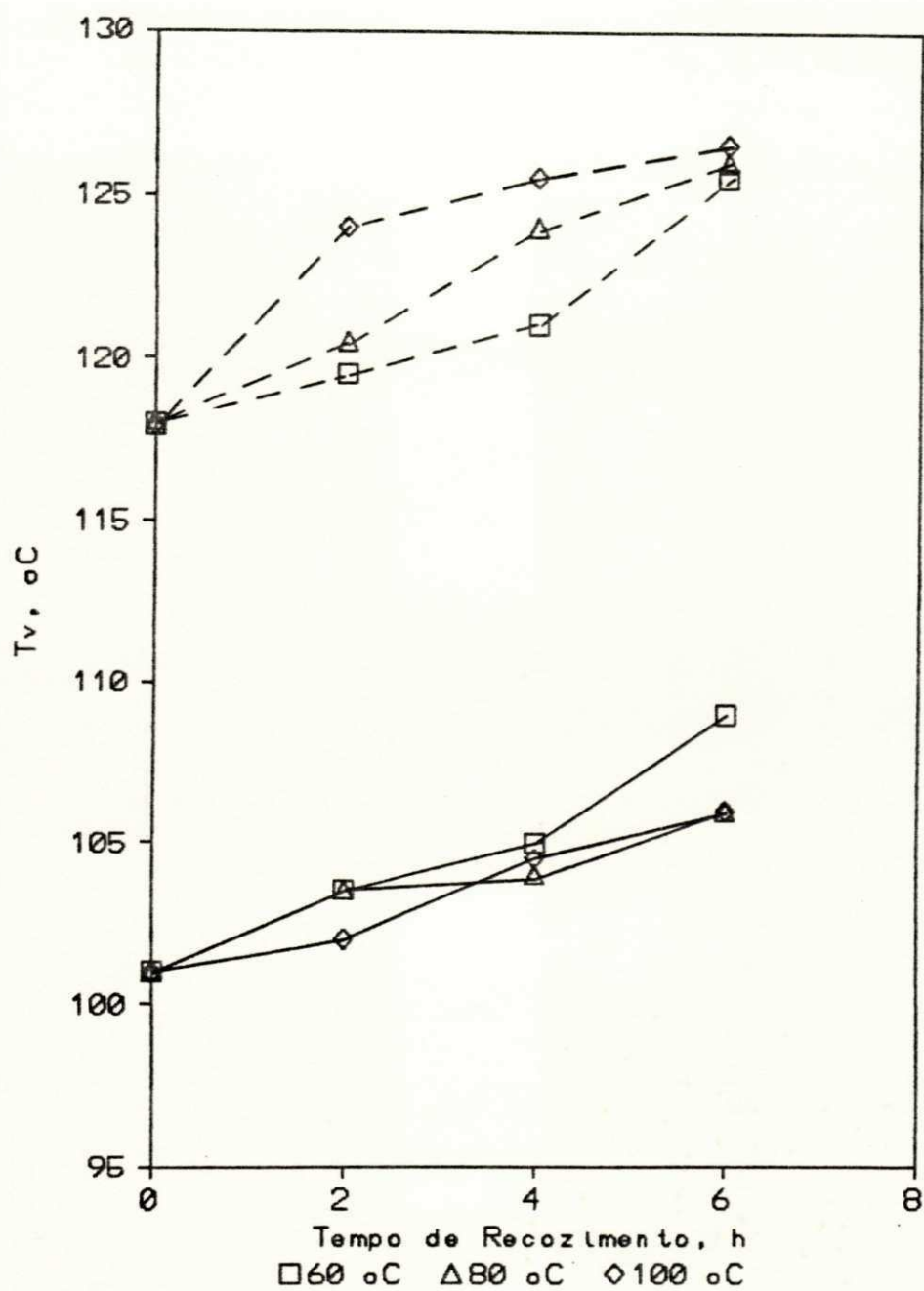


Fig. 33. Influência das condições de recozimento na temperatura de amolecimento do polipropileno (linhas contínuas) e de seus compostos com 29% de atapulgita (linhas tracejadas).

cristalinidade aparente da matriz nos compósitos, já que a cristalização é um fenômeno dependente do tempo, assim como o são o desenvolvimento da transcristalinidade e o alívio de tensões.

O efeito do tratamento térmico de recozimento em compósitos também foi estudado por Morales & White (1988) em sistemas polipropileno/sepiolita. O recozimento efetuado por 6 horas a 120 °C aumentou um pouco a resistência tênsil do polipropileno puro e aumentou bastante a resistência dos seus compósitos com sepiolita.

5.5.3. RELAÇÃO DE g_c E g_c^* COM PROPRIEDADES

As Fig 34-36 mostram a relação entre g_c e g_c^* com as propriedades do polipropileno e PP/atapulgita a 29%, respectivamente. Observa-se uma correspondência relativamente boa com relação ao polipropileno puro, situando-se os pontos aproximadamente alinhados, enquanto que no compósito os pontos mostram-se bastante dispersos não havendo, aparentemente, relação direta, ou única, entre g_c^* e propriedades.

Estas figuras foram plotadas considerando-se alguns dos resultados já mostrados neste trabalho para estes materiais em secções anteriores. Isto quer dizer que em um mesmo gráfico estão dados de amostras moldadas em diferentes temperaturas, resfriadas sob diferentes condições e de amostras submetidas a recozimento. Como os fatores que regem as propriedades do polipropileno dependem apenas do grau de cristalinidades (já que outros fatores como peso molecular, distribuição de peso molecular, taticidade e aditivos estão mantidos constantes) e, ao contrário, nos compósitos além do g_c^* as propriedades foram influenciadas pela menor

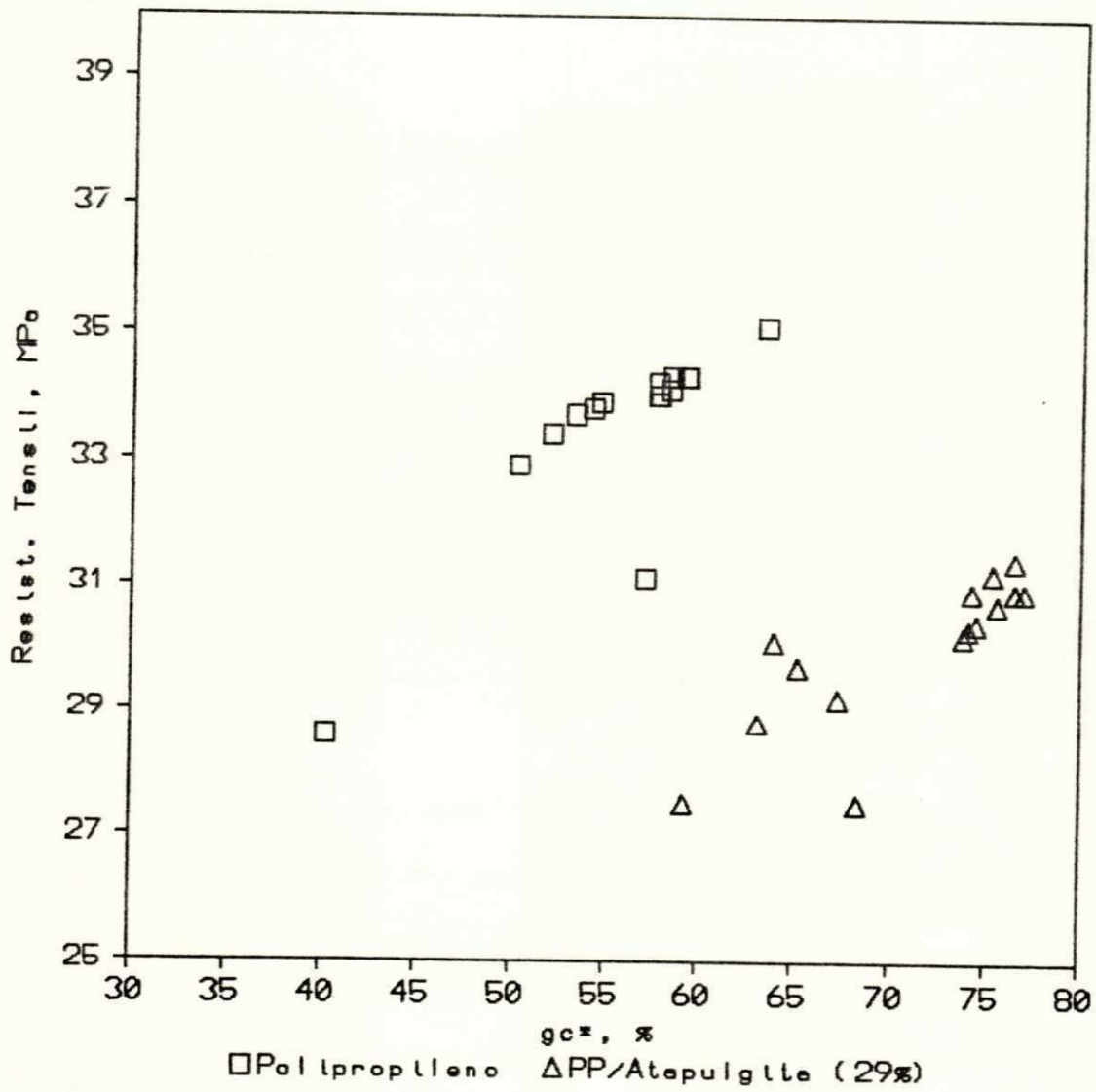


Fig. 34. Relação entre gc* e resistência tênsil.

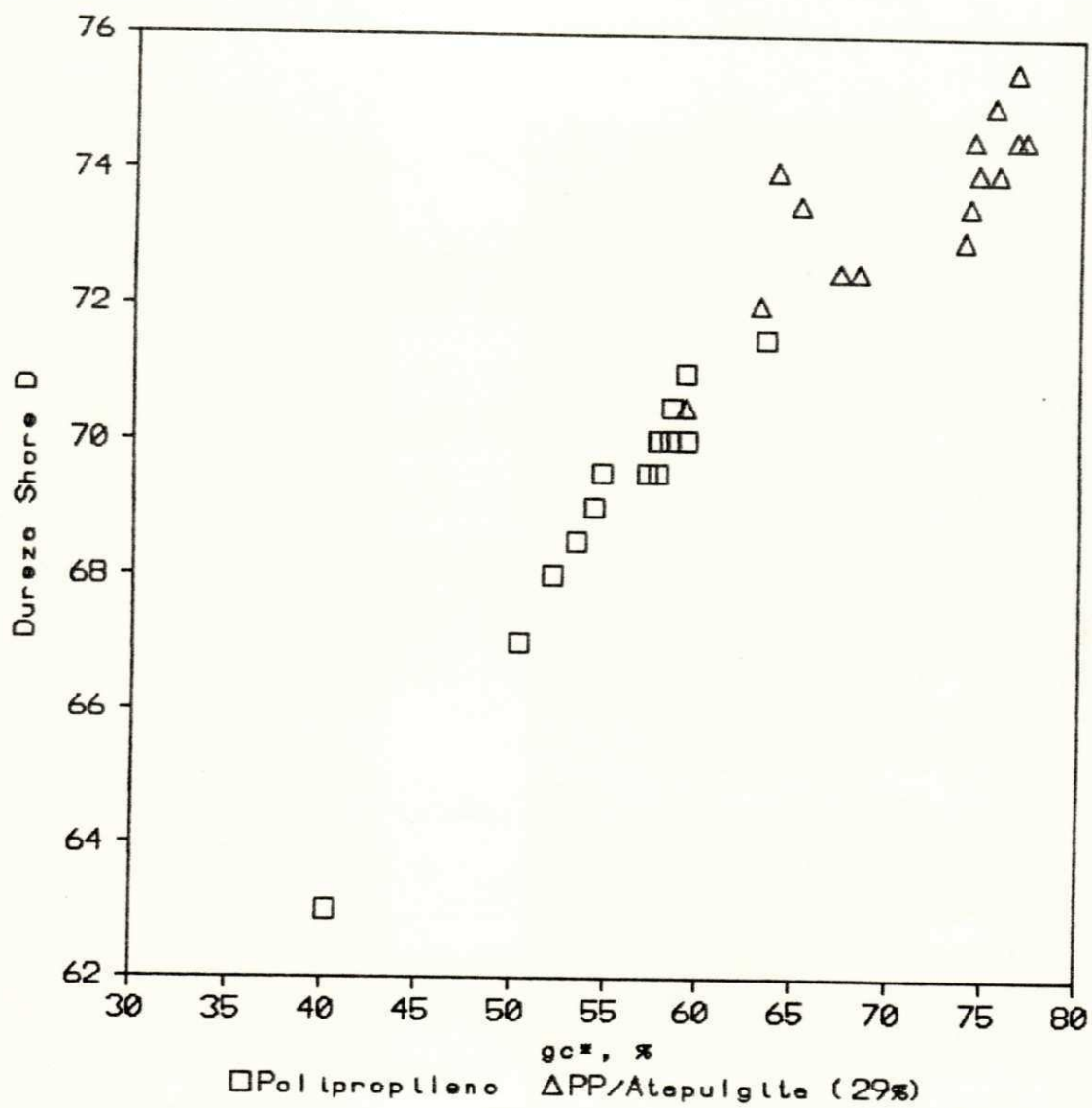


Fig. 35. Relação entre gc* e dureza.

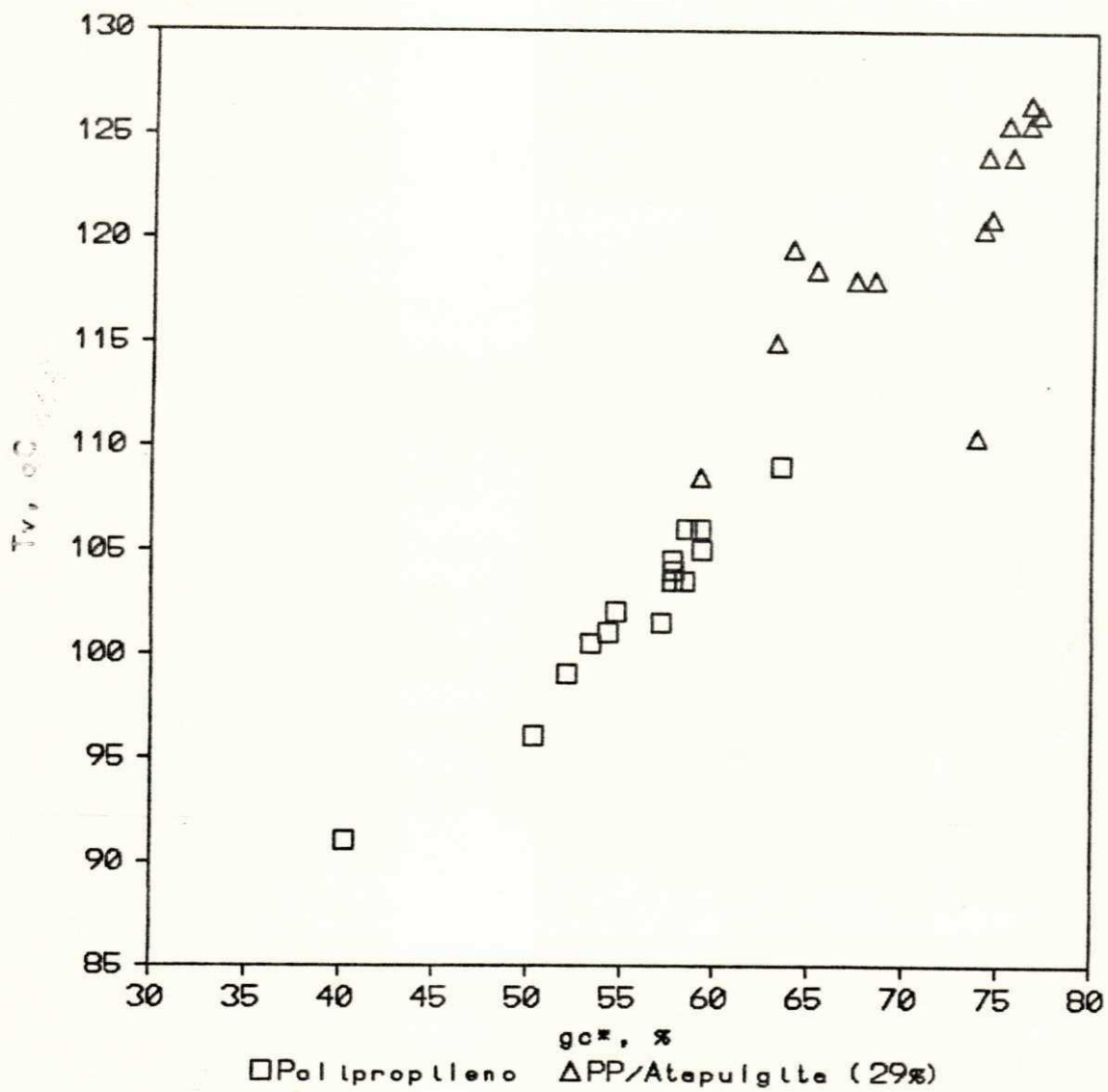


Fig. 36. Relação entre gc* e temperatura de amolecimento.

viscosidade da matriz que facilitou a dispersão dos componentes e pelo alívio de tensões e desenvolvimento de transcristalinidade conseguidos com o recozimento.

Os pontos fora da reta na Fig. 34 referente ao polipropileno representa o material resfriado lentamente, que produziu cristais excessivamente grandes resultando em baixa resistência mecânica do material, pelos argumentos já mencionados em secção anterior e o material resfriado bruscamente, em que a existência de poucos cristais deve ter impossibilitado a presença de moléculas atadoras de esferulitos, tornando sua resistência mecânica menor que a esperada para o seu grau de cristalinidade. Estas amostras no entanto não fugiram do comportamento geral nas propriedades de dureza e temperatura de amolecimento (Fig. 35 e 36) pois estas propriedades dependem muito mais do grau de cristalinidade do que das moléculas atadoras de esferulitos.

6. CONCLUSÕES

Visou-se neste trabalho verificar a validade da incorporação de atapulgita ao polipropileno isotático e a qualidade da interface entre as fases através de testes mecânicos. Analisou-se o efeito do adicionamento de atapulgita ao polímero e comparou-se a sistemas de compósitos usados comercialmente, usando fibra de vidro e mica como cargas. Foram mantidas idênticas as condições de composição, de moldagem e de realização dos testes. Além disso verificou-se a influência da taxa de deformação do teste de tração, temperatura de composição e moldagem, tratamento de ativação da atapulgita com ácido clorídrico, adição de álcool polivinílico ao sistema, efeito da velocidade de resfriamento após a moldagem e de tratamento térmico de recozimento. As propriedades avaliadas foram: resistência à tração, dureza Shore D, temperatura de amolecimento Vicat e grau de cristalinidade aparente da matriz. Os resultados obtidos, com os materiais e condições experimentais utilizados nos levaram às seguintes conclusões:

1. A análise mineralógica da argila atapulgítica empregada mostrou que trata-se de atapulgita como minério predominante e pequenas quantidades de caulinita e quartzo;
2. A incorporação de atapulgita aumenta discretamente a resistência mecânica do polipropileno com até cerca de 15% desta carga. Adições posteriores provocam queda gradual na resistência;

3. Em comparação com compósitos tradicionais de polipropileno com fibra de vidro e mica, a atapulgita sem modificação superficial com agentes de acoplamento situa-se a nível intermediário, entre uma carga reforçante (fibra de vidro) e uma inerte (mica);
4. A atapulgita e a fibra de vidro atuam como nucleantes heterogêneos ao polipropileno, aumentando seu grau de cristalinidade, ao contrário da mica, que inibe a formação de cristais poliméricos;
5. O gc^m, proposto neste trabalho, pode ser empregado como um índice de compatibilidade entre o polímero e a carga;
6. O nível de reforçamento da atapulgita é maior em baixas taxas de deformação;
7. A ativação ácida da atapulgita confere maior área específica, aumentando a resistência dos compósitos;
8. A adição de PVA1 diminui a resistência da matriz mas melhora o nível de reforçamento da atapulgita;
9. As condições de moldagem, temperatura e velocidade de resfriamento, influem nas propriedades dos materiais, especialmente as condições de resfriamento, que determina o grau de cristalinidade e o tamanho dos esferulitos;
10. Tratamentos térmicos de recozimento aumentam o grau de cristalinidade do polipropileno e seus compósitos com atapulgita, mas as condições ideais de tratamento térmico

são diferentes nos dois casos.

Em resumo pode-se concluir que a atapulgita oferece ótimas perspectivas de utilização comercial como carga no polipropileno já que se verificou grande aumento na resistência térmica e estabilidade dimensional sem redução acentuada na resistência mecânica mesmo sem aplicação de agentes de acoplagem na superfície da referida carga. Em termos de custos de matéria-prima a atapulgita situa-se no mesmo nível de cargas usuais como mica, talco, carbonato de cálcio e caulim. Desta forma, tem-se a possibilidade de utilização de um componente de baixo custo sem a inconveniente perda significativa de resistência mecânica provocada pelas cargas usuais citadas acima. O estudo realizado oferece amplas perspectivas de otimização, com aplicação de agentes de acoplamento e/ou utilização de métodos de mistura que promovam melhor dispersão entre os componentes de modo a se ter a atapulgita como uma carga reforçante não só ao polipropileno mas também a outros importantes polímeros comerciais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Tendo-se em vista o sistema empregado nesta pesquisa, polipropileno/atapulgita, ter sido inédito no campo dos materiais compostos, existe a necessidade de se estudar um grande número de aspectos, tais como:

1. Modificação da atividade superficial da carga com agentes de acoplamento para oferecer maior adesão à matriz;
2. Modificação da matriz plástica por enxertia com monômeros polares como ácido acrílico para aumentar a polaridade;
3. Realização de mixagem dos componentes em equipamentos que promovam melhor dispersão;
4. Verificar a relação entre g_c^* e g_c nos compósitos;
5. Aprofundar sistemáticas de relação entre g_c^* e compatibilidade;
6. Otimização do tratamento ácido visando obtenção de máxima porosidade;
7. Adição da atapulgita à outras blendas PP/PVA1 em diferentes proporções;
8. Realização de recozimento em compósitos com outras concentrações de carga visando relações entre tempo e temperatura de tratamento e teor de carga no compósito;

9. Realização de testes de fluência e resistência ao impacto para comprovar alguns argumentos citados;

10. Avaliação de outras propriedades como condutividade térmica e elétrica, dilatação térmica, temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e resistência ao desgaste mecânico;

11. Realização de microscopia eletrônica de varredura nos compósitos PP-PVA1/atapulgita visando verificar se houve segregação da fase de PVA1 próximo às partículas de carga;

12. Verificar possíveis alterações nas propriedades dos compósitos conforme o local de retirada da atapulgita na jazida de Nova Guadalupe-PI.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - Determinação de Área Específica pelo Método do Permeâmetro de Blaine - MB-348, 1966.
- ACOSTA, J.; OJEDA, M.; MORALES, E. & LINARES, A. - Morphological, Structural and Interfacial Changes Produced in Composites on the Basis of Polypropylene and Surface Treated Sepiolite with Organic Acids. I. Surface Treatment and Characterization of the Sepiolites - Journal of Applied Polymer Science **31**, 2351-2359 (1986a).
- - Morphological, Structural and Interfacial Changes Produced in Composites on the Basis of Polypropylene and Surface Treated Sepiolite with Organic Acids. II. Thermal Properties - Journal of Applied Polymer Science **31**, 1869-1878 (1986b).
- - Morphological, Structural and Interfacial Changes Produced in Composites on the Basis of Polypropylene and Surface Treated Sepiolite with Organic Acids. III. Isothermal and Nonisothermal Crystallization - Journal of Applied Polymer Science **32**, 4119-4126 (1986c).
- - The Effect of Interfacial Adhesion and Morphology on Mechanical Properties of Polypropylene Composites Containing Different Acid Surface Treated Sepiolites - Journal of Materials Science **21**, 725-728 (1986d).
- ADUR, A.; CONSTABLE, R. & HUMENIK, J. - Performance Enhancement in Mica Filled Polypropylene - Plastics Compounding, Jan./Feb., 153-159, 1989.
- AGARI, Y. & UNO, T. - Estimation on Thermal Conductivities of Filled Polymers - Journal of Applied Polymer Science **32** 5705-5712 (1986).
- ALMEIDA, S. & LUZ, A. - Estudos Tecnológicos para Aproveitamento da Atapulgita de Guadalupe, PI - Relatório Técnico para Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 1986.
- ASTM - Annual Book of ASTM Standards - American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1979. Part 35.
- AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E.; SELLITTI, C. & GARAGNANI, E. - Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polypropylene Based Composites - Journal of Materials Science **22**, 3185-3193 (1987).

- BAIJAL, M. (Editor) - *Plastics Polymer Science and Technology* - John Wiley & Sons, New York, 1982.
- BILLMEYER JR, F. - *Textbook of Polymer Science* - John Wiley & Sons, New York, 1984.
- BLASS, A. - *Processamento de Polímeros* - Ed. da UFSC, Florianópolis, 1988.
- BOLUK, M. & SCHREIBER, H. - *Interfacial Interactions and the Properties of Filled Polymers. I. Dynamic-Mechanical Responses - Polymer Composites* 7, 295-301 (1986).
- BRAGLIA, R. & CASIRAGHI, T. - *Craze Formation in ABS Polymers - Journal of Materials Science* 19, 2643-2650 (1984).
- BRANDRUP, J. & IMMERGUT (Editors) - *Polymer Handbook* - John Wiley & Sons, New York, 1975.
- BUSIGIN, C.; MARTINEZ, G.; WOODHAMS, T. & LAHTINEN, R. - *Factors Affecting the Mechanical Properties of Mica-Filled Polypropylenes - Polymer Engineering and Science* 23, 766-770 (1983).
- CARVALHO, W & BRETAS, R. - *Correlação Morfologia/Propriedades Dinâmicas e Mecânicas de Compósitos de Termoplásticos com Fibras de Carbono - Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais. Campinas, 1988. p. 457-459.*
- CHIANG, W. & YANG, W. - *Polypropylene Composites. I. Studies of the Effect of Grafting of Acrylic Acid and Silane Coupling Agent on the Performace of Polypropylene-Mica Composites - Journal of Applied Polymer Science* 35, 807-823 (1988).
- CHOW, T. - *The Effect of Particle Shape on the Mechanical Properties of Filled Polymers - Journal of Materials Science* 15, 1873-1888 (1980).
- DREWS, M. & FONTES, C. - *Testes Geofísicos em Ocorrência de Atapulgita em Nova Guadalupe, PI - Relatório para Centro de Geofísica Aplicada, Ministério das Minas e Energia, 1988.*
- DUARTE, O. - *Estudo das Propriedades Físicas do Polietileno de Alta Densidade Carregado com Diatomito - Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, 1982.*
- FLINN, R. & TROJAN, P. - *Engineering Materials and Their Applications* - Houghton Mifflin Company, Boston, 1981.
- FAULKNER, D. & SCHMIDT, L. - *Glass Bead-Filled Polypropylene. Part I: Rheological and Mechanical Properties - Polymer Engineering and Science* 17, 657-665 (1977).
- FAULKNER, D. - *Toughened Mica Filled Polypropylene Systems -*

Journal of Applied Polymer Science 36, 467-480 (1988).

- FOLKES, M. - Short Fibre Reinforced Thermoplastics - Research Studies Press, Chichester, 1982.
- GACHTER, R. & MULLER (Editors) - Plastics Additives Handbook - Hanser Publishers, Munich, 1985.
- GOLOVOY, A. - The Influence of Velocity on the Impact Strength of Glass Reinforced Polypropylene - Polymer Composites 7, 405-412 (1986).
- GRIM, R. - Applied Clay Mineralogy - Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1962.
- - Clay Mineralogy - Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1968.
- GUPTA, A.; GUPTA, A.; PETERS, R.; HARLAND, W. & BERRY, J. - The Effect of Addition of High-Density Polyethylene on the Crystallization and Mechanical Properties of Polypropylene and Glass-Fiber Reinforced Polypropylene - Journal of Applied Polymer Science 27, 4669-4686 (1982).
- HAGE JR, E.; GUIDELLI, L. & D'AMICO, P. - Influência de Nucleação Heterogênea na Cristalização do Polipropileno Isotático - Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais. Campinas, 1988. p. 392-395.
- HARNISCH, K. & MUSCHIK, H. - Determination of the Avrami Exponent of Partially Crystallized Polymers by DSC-(DTA)-Analyses - Colloid Polymer Science 261, 908-913 (1983).
- HEMSLEY, D. - The Light Microscopy of Synthetic Polymers - Oxford University Press, London, 1984.
- HOSHINO, S.; TANAKA, H. & KIMURA, T. - A New Reinforcement for Polypropylene - Plastics Engineering, Oct., 37-39 (1983).
- IGUCHI, M. - High-Strength Polymeric Materials - Techno Japan 19 (10), 4-12 (1986).
- INOUE, H. & KOHAMA, S. - Effect of Polymeric Silane Coupling Agents on Adhesion of Polypropylene and Polystyrene to Glass - Journal of Applied Polymer Science 19, 1939-1954 (1975).
- JINDAL, U. - Development and Testing of Bamboo Fibres Reinforced Plastics Composites - Journal of Composites Materials 20, 19-28 (1986).
- LEE, B. - The Relationships Between Mixing and Properties of Filled Polymers and Foams - Polymer Composites 6, 115-122 (1985).
- LEIDNER, J. & WOODHAMS, R. - Strain Behavior of Particulate-

Filled Composites - Journal of Applied Polymer Science 18, 2637-2651 (1974a).

-- - The Strength of Polymeric Composites Containing Spherical Fillers - Journal of Applied Polymer Science 18, 1639-1654 (1974b).

LEWIS, T. & NIELSEN, L. - Dynamic Mechanical Properties of Particulate-Filled Composites - Journal of Applied Polymer Science 14, 1449-1471 (1970).

MANO, E. - Introdução a Polímeros - Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1985.

MANSON, J. - Interfacial Effects in Composites - Pure and Applied Chemistry 57, 1667-1678 (1985).

MANSON, J. & SPERLING - Polymer Blends and Composites - Plenum Press, New York, 1976.

MANRICH, S. - Efeito da Terra Diatomácea nas Propriedades do Polietileno de Baixa Densidade - Anais do 5º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto Alegre, 1982. p. 633-639.

MANRICH, S.; MANRICH, S.; ROSALINI, A. & PEREIRA, W. - Comportamento Físico de Compósitos Poliméricos Polipropileno / Escamas de Vidro - Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Campinas, 1988. p. 475-478.

MILLER, E. (Editor) - Plastics Products Design Handbook - Marcel Dekker, New York, 1981.

MILLS, N. - Plastics Microstructure, Properties and Applications - Edward Arnold, London, 1986.

MITSUISHI, K.; KODAMA, S. & KAWASAKI, H. - Mechanical Properties of Polypropylene Filled with Calcium Carbonate - Polymer Engineering and Science 25, 1069-1073 (1985).

MORALES, E. & WHITE, J. - Injection-Molded Sepiolite-Filled Polypropylene: Mechanical Properties and Dimensional Stability - Journal of Materials Science 23, 4525-4533 (1988).

MORLEY, J. & MILLMAN, R. - The Application of Self Adjusting Interfaces to the Design of Fibrous Composites - Journal of Materials Science 9, 1171-1182 (1974).

NUNES, R.; MARTIN, J. & JOHNSON, J. - Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Mechanical Properties of Polymers - Polymer Engineering and Science 22, 205-228 (1982).

- OGORKIEWICZ, R. (Editor) - Thermoplastics Properties and Design - John Wiley & Sons, New York, 1974.
- OTAIGBE, J. & HARLAND, W. - Studies in the Properties of Nylon 6 - Glass Fiber Composites - Journal of Applied Polymer Science 36, 165-175 (1988).
- PEIFFER, D. & NIELSEN, L. - Preparation and Mechanical Properties of Thick Interlayer Composites - Journal of Applied Polymer Science 23, 2253-2264 (1979).
- PETERMANN, J. & SCHULTZ, J. - Microstructure and Annealing Behavior of Cold-Draw Isotactic Polypropylene - Journal of Materials Science 13, 2188-2196 (1978).
- PRASAD, S. & CALVERT, P. - Abrasive Wear of Particle-Filled Polymers - Journal of Materials Science 15, 1746-1754 (1980).
- PROLEN - Manual Técnico nº 01: Moldagem por Injeção - Polipropileno S.A., s.d.
- RICHARD, C.; HING, K. & SCHREIBER, H. - Interaction Balances and Properties of Filled Polymers - Polymer Composites 6, 201-207 (1985).
- RICHARDSON, M.O. - Polymer Engineering Composites - Applied Science Publishers, London, 1977.
- RODRIGUES, F. - Principios de Sistemas de Polímeros - Editorial El Manual Moderno, México, 1984.
- ROSATO, D. - Reinforced Thermosetting Plastics - Encyclopedia of Polymer Science and Technology - John Wiley & Sons, New York, 1970.
- SANTOS, P.S. - Tecnologia de Argilas, vol. I - Editora Edgard Blucher Ltda e Editora da USP, São Paulo, 1975a.
- - Tecnologia de Argilas, vol. II - Editora Edgard Blucher Ltda e Editora da USP, São Paulo, 1975b.
- SEDLACEK, B. (Editor) - Polymer Composites - Walter de Gruyter, Berlin, 1986.
- SHAH, V. - Handbook of Plastics Testing Technology - John Wiley & Sons, New York, 1984.
- STAMHUIS, J. - Mechanical Properties and Morphology of Polypropylene Composites. II. Effect of Polar Components in Talc-Filled Polypropylene - Polymer Composites 9, 72-77 (1988).
- SUMITA, M.; TSUKUMO, Y.; MIYASAKA, K. & ISHIKAWA, K. - Tensile Yield Stress of Polypropylene Composites Filled With

- Ultrafine Particles - Journal of Materials Science 18, 1758-1764 (1983).
- TAGER, A. - Physical Chemistry of Polymers - Mir Publishers, Moscow, 1978.
- THEOCARIS, P. - The Adhesion Quality and the Extent of the Mesophase in Particulates - Journal of Reinforced Plastics and Composites 3, 204-231 (1984).
- - The Unfolding Model for the Representation of the Mesophase Layer in Composites - Journal of Applied Polymer Science 30, 621-645 (1985).
- TOBOLSKY, A. & MARK, H. (Editors) - Polymer Science and Materials - John Wiley & Sons, New York, 1971.
- TOLEDO, J. - Comunicação Pessoal, Campina Grande, 1989.
- UTRACKI, L. - Thermoplastics vs Thermosets in Advanced Composites (Panel Discussion) - Polymer Composites 6, 437-440, 1987.
- VU-KHANH, T. & FISA, B. - Impact Fracture of Glass-Flake Reinforced Polypropylene - Polymer Composites 7, 375-382 (1986).
- XAVIER, S. & SHARMA, Y. - Structure-Properties Relations in Polypropylene-Mica Composites - Polymer Composites 7, 42-49 (1986).
- WOLFF, K. - A Tecnologia Moderna de Fabricação de Compostos Utilizando Extrusoras - Anais Sobre o V Seminário técnico de Polímeros. Salvador, 1988.
- WOODHAMS, R.; THOMAS, G. & RODGERS, D. - Wood Fibers as Reinforcing Fillers for Polyolefins - Polymer Engineering and Science 24, 1166-1171 (1984).
- WORTH, R. - The Dynamic Properties of Glass-Flake Reinforced Polypropylene Subjected to Pure Blending - Polymer Engineering and Science 26, 1293-1296 (1986).

APÊNDICES

INFORMAÇÕES SOBRE A ATAPULGITA

TABELAS DOS RESULTADOS

APÊNDICE I

INFORMAÇÕES SOBRE A ATAPULGITA

1. A JAZIDA DE NOVA GUADALUPE

Foi descoberta em 1982 e hoje é a única jazida deste minério no Brasil com potencial econômico para exploração (Almeida & Luz, 1986). As exposições situam-se nas cabeceiras das drenagens ou na base de boçorocas. Ocorrem em extensos (centenas de metros com espessura de 1 a 20 metros) dentes horizontais, intercalados em arenitos, com contato gradacional. O minério é um material argiloso de consistência firme, poroso em parte, maciço, quebradiço, de cores esbranquiçadas-amareladas-esverdeadas e de baixa densidade. Contém como impurezas quartzo, óxidos de manganês e calcita. Na fração argila foram detectados: atapulgita, caulinita, esmectita, illita e clorita (Drews & Fontes, 1988).

2. O ARGILOMINERAL ATAPULGITA

O nome atapulgita foi atribuído por Laparent em 1935 a um mineral descoberto em Attapulcus, Georgia (EUA) semelhante à paligorsquita (Almeida & Luz, 1986). Na classificação de Grim (1968) pertence ao grupo das hormitas (sepiolita, paligorsquita e atapulgita), consistindo de cadeias duplas de sílica ocorrendo paralelamente ao eixo "c", com cadeias unidas por oxigênio em pontos longitudinais. Apresentam textura fibrosa com alguns micra

de comprimento e espessura de 50 a 100 angstroms. Geralmente se interconectam formando agregados. A atapulgita libera grande quantidade de água abaixo de 100 °C mas mudança estrutural só ocorre por volta de 700 °C. A fórmula geral é: $H_2Mg_8Si_{12}O_{36}(OH)_{16} \cdot 6H_2O$ (Grim, 1968).

Dentre as aplicações da atapulgita destacam-se (Almeida & Luz, 1986):

- fluídos de perfuração de poços de petróleo em ambientes marinhos;
- descorantes de óleos vegetais, minerais e animais;
- refino e processamento químico de derivados de petróleo;
- agente condicionante de fertilizantes e resinas;
- suporte catalítico.

APÉNDICE II

TABELAS DOS RESULTADOS

MATERIAL	MASSA ESPECÍFICA (g/cm ³)
Polipropileno	0.9021
Atapulgita	2.4318
Atapulgita ativada	2.3173
Mica	2.5936
Fibra de vidro	2.5396

TABELA 1. Massa específica dos componentes.

TEOR (% mássica)	RESIST. TÊNซิล (MPa)	DUREZA (Shore D)	T _v (°C)	d (g/cm ³)	gc* (%)
-	33.8	69.0	101.0	0.9016	54.3
9	35.2	72.5	-	0.9601	56.9
17	38.0	75.0	-	1.0192	64.4
23	40.4	77.0	-	1.0769	74.7
29	42.9	78.0	114.0	1.1308	80.5
33	45.1	78.5	-	1.1737	85.4

TABELA 2. Propriedades de compósitos de polipropileno com fibra de vidro.

TEOR (% mássica)	RESIST. TÊNซิล (MPa)	DUREZA (Shore D)	Tv (°C)	d (g/cm ³)	gc* (%)
-	33.8	69.0	101.0	0.9016	54.3
9	27.8	69.5	-	0.9463	41.1
17	24.3	70.0	-	0.9792	17.9
29	19.3	70.5	103.5	1.0660	3.7
33	17.9	68.5	-	1.1014	-8.5
45	13.9	68.0	-	1.2171	-16.7

TABELA 3. Propriedades de compósitos de polipropileno com mica.

TEOR (% mássica)	RESIST. TÊNซิล (MPa)	DUREZA (Shore D)	Tv (°C)	d (g/cm ³)	gc* (%)
-	33.8	69.0	101.0	0.9016	54.3
9	35.1	70.5	107.0	0.9040	56.8
17	33.8	71.0	111.5	1.1021	59.7
29	29.2	72.5	118.0	1.1100	67.3
38	27.5	75.5	124.0	1.1949	75.4
45	26.0	77.0	129.5	1.2736	84.2

TABELA 4. Propriedades de compósitos de polipropileno com atapulgita. Moldagem a 180 °C, resfriamento normal ao ar e resistência tênsil avaliada a 50 mm/min.

TEOR (% mássica)	RESIST. TÊNซิล (MPa)		
	8 mm/min	50 mm/min	400 mm/min
-	31.7	33.8	38.4
9	33.9	35.1	38.2
17	32.1	33.8	36.3
29	28.4	29.2	31.2
38	26.4	27.5	28.4
45	25.5	26.0	26.5

TABELA 5. Influência da velocidade de deformação na resistência tênsil de compósitos polipropileno/atapulgitá.

TEOR (% mássica)	RESIST. TÊNซิล (MPa)	DUREZA (Shore D)	Tv (°C)	d (g/cm ³)	gc* (%)
-	33.7	68.5	100.5	0.9007	53.4
9	35.4	71.0	-	1.0971	55.1
17	34.0	72.0	-	1.0109	58.3
29	29.7	73.5	118.5	1.0830	65.2
38	27.9	75.5	-	1.1919	69.5
45	26.6	76.5	-	1.2704	79.3

TABELA 6. Compósitos de polipropileno com atapulgita moldados a 200 °C.

TEOR (% mássica)	RESIST. TÊNซิล (MPa)	DUREZA (Shore D)	Tv (°C)	d (g/cm ³)	gc* (%)
-	33.4	68.0	99.0	0.8995	52.1
9	35.3	71.5	-	0.9550	52.7
17	34.1	72.5	-	1.0100	57.4
29	30.1	74.0	119.5	1.0173	64.0
38	28.3	75.5	-	1.1882	64.7
45	27.0	76.5	-	1.2655	73.2

TABELA 7. Compósitos de polipropileno com atapulgita moldados a 220 °C.

ANÁLISES (%)	ATAPULGITA	ATAPULGITA ATIVADA
PF	22.00	21.53
SiO ₂	42.88	68.74
Al ₂ O ₃	18.15	10.84
CaO	2.48	-
MgO	5.36	2.18
Na ₂ O	0.41	0.20
K ₂ O	0.61	0.24
Fe ₂ O ₃	3.32	1.31

TABELA 8. Análise química da atapulgita antes e após o tratamento com HCl.

TEOR (% mássica)	RESIST. TÊNSIL (MPa)	DUREZA (Shore D)	Tv (°C)	d (g/cm ³)	gc* (%)
-	33.8	69.0	101.0	0.9016	54.3
9	36.3	71.0	-	0.9489	48.0
17	35.2	72.5	-	0.9957	45.2
29	30.9	75.0	126.0	1.0787	37.8
38	28.4	77.5	-	1.1541	34.1
45	26.7	80.5	-	1.2169	25.5

TABELA 9. Compósitos de polipropileno/atapulgita ativada com HCl.

TEOR (% mássica)	RESIST. TÊNSIL (MPa)	DUREZA (Shore D)	Tv (°C)
-	26.7	69.0	100.5
9	29.4	70.5	-
17	30.4	71.5	-
29	28.3	72.0	119.5
38	25.6	74.5	-
45	22.9	76.0	-

TABELA 10. Compósitos de polipropileno-PVA1 com atapulgita.

RESFRIAMENTO	RESIST. TÊNSIL (MPa)	DUREZA (Shore D)	Tv (°C)	d (g/cm ³)	gc (%)
Lento	31.1	69.5	101.5	0.9042	57.1
Normal	33.8	69.0	101.0	0.9016	54.3
Convecção forçada	32.9	67.0	96.0	0.8979	50.4
Brusco	28.6	63.0	91.0	0.8883	40.3

TABELA 11. Influência do tipo de resfriamento nas propriedades do polipropileno.

RESFRIAMENTO	RESIST. TÊNซิล (MPa)	DUREZA (Shore D)	Tv (°C)	d (g/cm ³)	gc* (%)
Lento	27.5	72.5	118.0	1.1110	68.3
Normal	29.2	72.5	118.0	1.1100	67.3
Convecção forçada	28.8	72.0	115.0	1.0650	63.1
Brusco	27.5	70.5	108.5	1.1033	59.2

TABELA 12. Influência do tipo de resfriamento nas propriedades dos compósitos de polipropileno com 29% de atapulgita.

T (°C)	t (h)	RESIST. TÊNซิล (MPa)	DUREZA (Shore D)	Tv (°C)	d (g/cm ³)	gc (%)
60	2	34.1	70.0	103.5	0.9055	58.4
60	4	34.3	70.0	105.0	0.9063	59.3
60	6	35.1	71.5	109.0	0.9103	63.5
80	2	34.0	69.5	103.5	0.9048	57.7
80	4	34.0	70.0	104.0	0.9043	57.8
80	6	34.3	71.0	106.0	0.9062	59.2
100	2	33.9	69.5	102.0	0.9020	54.7
100	4	34.2	70.0	104.5	0.9044	57.7
100	6	34.3	70.5	106.0	0.9056	58.5

TABELA 13. Influência das condições de recozimento nas propriedades do polipropileno.

T (°C)	t (h)	RESIST. TÊNซิล (MPa)	DUREZA (Shore D)	Tv (°C)	d (g/cm ³)	gc* (%)
60	2	30.2	73.0	119.5	1.1154	73.8
60	4	30.4	74.0	121.0	1.1160	74.5
60	6	30.9	74.5	125.5	1.1208	76.5
80	2	30.3	73.5	120.5	1.1157	74.1
80	4	30.7	74.0	124.0	1.1169	75.6
80	6	30.9	74.5	126.0	1.1180	77.0
100	2	30.9	74.5	124.0	1.1158	74.2
100	4	31.2	75.0	125.5	1.1166	75.3
100	6	31.4	75.5	126.5	1.1207	76.5

TABELA 14. Influência das condições de recozimento nas propriedades de compósitos de polipropileno com 29% de atapulgita.